

VINYL-CIS-POLYBUTADIENE RUBBER AND BUTADIENE RUBBER COMPOSITION USING SAME

Publication number: WO2005056663 (A1)

Publication date: 2005-06-23

Inventor(s): ASAKURA YOSHIO; OKABE YASUYOSHI

Applicant(s): UBE INDUSTRIES [JP]; ASAKURA YOSHIO; OKABE YASUYOSHI

Classification:





- international: **C08F2/44; C08F36/06; C08K5/00; C08L21/00; C08L9/00; C08F2/44; C08F36/00; C08K5/00; C08L21/00; C08L9/00;** (IPC1-7): C08L9/00; C08F2/44; C08F36/06; C08K5/00

- European: C08L9/00; C08F36/06; C08L7/00; C08L9/06; C08L21/00

Application number: WO2004JP18417 20041202





Priority number(s): JP20030415353 20031212; JP20030415354 20031212; JP20040005918 20040113; JP20040015251 20040123; JP20040015252 20040123; JP20040303155 20041018; JP20040303202 20041018; JP20040303231 20041018; JP20040303286 20041018; JP20040303332 20041018

Also published

 EP1693411 (
 US2008233399 (
 KR20060135655
 JP3981841 (
 CA2546564 (

more

Cited document

 JP5194658
 JP53045347
 JP8311246
 JP2002338740

Abstract of WO 2005056663 (A1)

Disclosed is a vinyl-cis-polybutadiene rubber which contains 1,2-polybutadiene and a polymer material having a melting point lower than that of 1,2-polybutadiene wherein at least one unsaturated double bond is contained per one repeating unit. The vinyl-cis-polybutadiene rubber is characterized in that 1,2-polybutadiene and the polymer material are dispersed in a cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinyl-cis-polybutadiene rubber in such a state that 1,2-polybutadiene and the polymer material are physically and/or chemically adsorbed to each other. Also disclosed is a method for producing such a vinyl-cis-polybutadiene rubber. Consequently, there can be provided a vinyl-cis-polybutadiene rubber having a small die swell ratio, excellent extrusion processability and workability which enables to obtain a vulcanized product exhibiting excellent characteristics required for the side/tread of tires.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



US 2008023399A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**(10) **Pub. No.: US 2008/023399 A1****Asakura et al.**(43) **Pub. Date:****Sep. 25, 2008**(54) **VINYL-CIS-POLYBUTADIENE RUBBER AND BUTADIENE RUBBER COMPOSITION USING THE SAME**(75) **Inventors:** Yoshio Asakura, Chiba (JP);
Yasuyoshi Okabe, Chiba (JP)

Jan. 23, 2004	(JP)	2004-015252
Oct. 18, 2004	(JP)	2004-303155
Oct. 18, 2004	(JP)	2004-303202
Oct. 18, 2004	(JP)	2004-303231
Oct. 18, 2004	(JP)	2004-303286
Oct. 18, 2004	(JP)	2004-303332

Correspondence Address:**PANITCH SCHWARZE BELISARIO & NADEL LLP****ONE COMMERCE SQUARE, 2005 MARKET STREET, SUITE 2200
PHILADELPHIA, PA 19103 (US)****Publication Classification**(73) **Assignee:** UBE INDUSTRIES, LTD.,
Ube-shi, Yamaguchi (JP)

(51) Int. Cl.	
<i>B32B 27/02</i>	(2006.01)
<i>C08L 9/00</i>	(2006.01)
<i>C08L 45/00</i>	(2006.01)
<i>B32B 27/00</i>	(2006.01)
<i>C08F 2/44</i>	(2006.01)

(52) **U.S. Cl.** 428/401; 525/232; 525/216; 428/402(21) **Appl. No.:** 10/596,242(22) **PCT Filed:** Dec. 2, 2004(86) **PCT No.:** PCT/JP04/18417§ 371 (c)(1),
(2), (4) Date: Jun. 6, 2006(30) **Foreign Application Priority Data**

Dec. 12, 2003	(JP)	2003-415353
Dec. 12, 2003	(JP)	2003-415354
Jan. 13, 2004	(JP)	2004-005918
Jan. 23, 2004	(JP)	2004-015251

ABSTRACT

A vinyl-cis-polybutadiene rubber is provided containing 1,2-polybutadiene and a polymer substance of a melting point lower than that of the 1,2-polybutadiene and with at least one unsaturated double bond per repeating unit, where the 1,2-polybutadiene and the polymer substance are dispersed at physically and/or chemically adsorbed states in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinyl-cis-polybutadiene rubber, and a method for producing the same, to provide a vulcanized product exerting a small die swell ratio and excellent extrusion processability and operability, as well as very great characteristics demanded for the side tread of tire and the like.

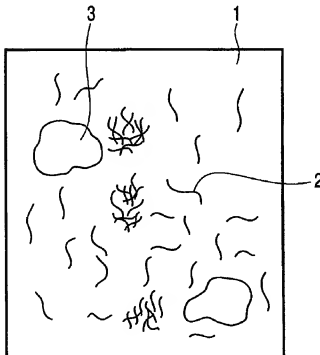


FIG. 1

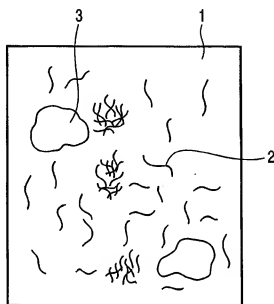


FIG. 2

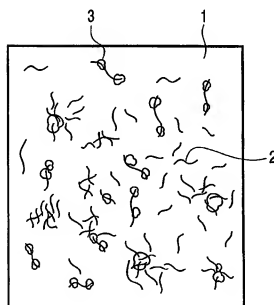


FIG. 3

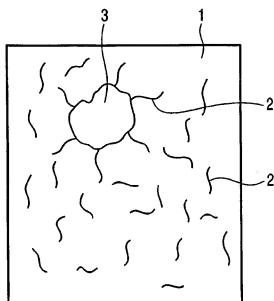


FIG. 4

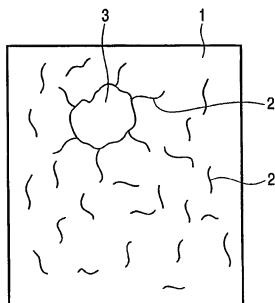


FIG. 5



FIG. 6



FIG. 7



FIG. 8



VINYL-CIS-POLYBUTADIENE RUBBER AND BUTADIENE RUBBER COMPOSITION USING THE SAME

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application is a continuation of International Application No. PCT/JP2004/018417, filed Dec. 2, 2004, which was published in the Japanese language on Jun. 23, 2005, under International Publication No. WO 2005/056663 and the disclosure of which is incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] The present invention relates to a novel vinylcis-polybutadiene rubber produced by concurrently allowing 1,2-polybutadiene of a high melting point of 170° C. or more and polyisoprene or polybutadiene of a low melting point to exist and be dispersed in the matrix of cis-polybutadiene rubber. Further, the invention relates to a butadiene rubber composition using the vinylcis-polybutadiene rubber.

[0003] In the molecular chain of polybutadiene, a binding portion generated by 1,4 polymerization (1,4 structure) and a binding portion generated by 1,2 polymerization (1,2 structure) concurrently exist as so-called microstructure. The 1,4 structure is divided in two types of structures, namely cis structure and trans structure. Alternatively, the 1,2 structure takes a structure with vinyl group as a side chain.

[0004] A method for producing vinylcis-polybutadiene rubber composition in the related art has been carried out in inert organic solvents such as aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene and halogenated hydrocarbons thereof for example chlorobenzene. When solvents such as aromatic hydrocarbons and halogenated hydrocarbons are used, however, the resulting polymerization solution has such a high viscosity that the agitation, heat transmission and transfer thereof are troublesome, which requires excessive energy for the recovery of such solvent. Additionally, solvents such as aromatic hydrocarbons and halogenated hydrocarbons are very hazardous for environment, due to the toxicity and carcinogenesis.

[0005] As the production method, a method including a step of producing cis-polybutadiene rubber by cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene using a catalyst obtained from water, a soluble cobalt compound and an organic aluminum chloride represented by the general formula AlR_nX_{3-n} (provided that R is an alkyl group with one to 6 carbon atoms, phenyl group or cycloalkyl group; X is a halogen element; and n is a numerical figure of 1.5 to 2) in the inert organic solvent, and a step of syndiotactic 1,2 polymerization (abbreviated as "1,2 polymerization" hereinafter) of 1,3-butadiene in the presence of a syndiotactic 1,2 polymerization catalyst obtained from a soluble cobalt compound, an organic aluminum compound represented by the general formula AlR_nX_{3-n} (provided that R is an alkyl group with one to 6 carbon atoms, phenyl group or cycloalkyl group) and carbon disulfide. with addition or no addition of 1,3-butadiene and/or the solvent to the resulting polymerization system is known (see for example JP-B-49-17666 (patent reference 1) and JP-B-49-17667 (patent reference 2)).

[0006] Additionally, for example, JP-B-62-171 (patent reference 3), JP-B-63-36324 (patent reference 4), JP-B-2-37927 (patent reference 5), JP-B-2-38081 (patent reference 6), and

JP-B-3-63566 (patent reference 7) describe methods including a step of producing vinylcis-polybutadiene rubber composition by cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene in the presence or absence of carbon disulfide, and methods including a step of separating and recovering 1,3-butadiene and carbon disulfide to recycle 1,3-butadiene substantially never containing carbon disulfide and the inert organic solvent. Further, JP-B-4-48815 (patent reference 8) describes a rubber composition with a small die swell ratio of compounded material, of which the vulcanized product has an excellent tensile strength and a great flex-crack-growth resistance preferable as the sidewall of tire.

[0007] Additionally, JP-A-2000-44633 (patent reference 9) describes a method for producing vinylcis-polybutadiene rubber in an inert organic solvent containing C_4 distillates such as n-butane, cis-2-butene, trans-2-butene, and butene-1 as the main components. JP-A-2000-44633 describes that 1,2-polybutadiene contained in the rubber composition according to the method is a crystal in short fiber, where 98% or more of the fiber length is less than 0.6 μ m in the distribution of the crystal in short fiber along major axis; and 70% or more thereof is less than 0.2 μ m and that the resulting rubber composition has improved moldability of cis-1,4-polybutadiene, tensile stress, tensile strength and flex-crack-growth resistance.

[0008] However, a rubber composition with improved various properties has been demanded for some use.

[0009] Patent Reference 1: JP-B-49-17666

[0010] Patent Reference 2: JP-B-49-17667

[0011] Patent Reference 3: JP-B-62-171

[0012] Patent Reference 4: JP-B-63-36324

[0013] Patent Reference 5: JP-B-2-37927

[0014] Patent Reference 6: JP-B-2-38081

[0015] Patent Reference 7: JP-B-3-63566

[0016] Patent Reference 8: JP-B-4-48815

[0017] Patent Reference 9: JP-A-2000-44633

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

[0018] It is an object of the invention to provide vinylcis-polybutadiene rubber giving a butadiene rubber composition with a small die swell ratio and excellent extrusion processability and operability for producing tire, which exerts excellent break-resistant properties, abrasion resistance and sliding friction resistance as well as very great flex-crack-growth resistance and high rigidity, when the butadiene rubber composition is vulcanized. It is an object of the invention to provide a butadiene rubber composition with the excellent properties, particularly a butadiene rubber composition for tire.

[0019] The invention has achieved the objects via the following constitutions.

[0020] 1. A vinylcis-polybutadiene rubber containing 1,2-polybutadiene and a polymer substance with a melting point lower than that of the 1,2-polybutadiene and with at least one unsaturated double bond per repeating unit, where the 1,2-polybutadiene and the polymer substance are dispersed at physically and/or chemically adsorbed states in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber.

[0021] 2. The vinylcis-polybutadiene rubber described in 1. above, where the 1,2-polybutadiene and the polymer substance are dispersed in short crystal fiber and/or particle in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber.

[0022] 3. The vinylcis-polybutadiene rubber described in 1. or 2. above, where the 1,2-polybutadiene is 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more and the polymer substance is at least one selected from polyisoprene, crystallizable polybutadiene of a melting point of 150° C. or less, liquid polybutadiene and derivatives thereof.

[0023] 4. The vinylcis-polybutadiene rubber described in any of 1. through 3. above, where the unsaturated polymer substance is contained within a range of 0.01 to 50% by mass to the total of the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene and cis-polybutadiene rubber.

[0024] 5. The vinylcis-polybutadiene rubber described in any of 1. through 4., where the viscosity of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component in toluene solution at 25° C. is within a range of 10 to 150.

[0025] 6. The vinylcis-polybutadiene rubber described in any of 1. through 5., where $[\alpha]$ of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component is within a range of 1.0 to 5.0.

[0026] 7. The vinylcis-polybutadiene rubber described in any of 1. through 6., where the content of the 1,4-cis structure of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component is within a range of 80% by mass or more.

[0027] 8. The vinylcis-polybutadiene rubber described in any of 1. through 7. above, where the Mooney viscosity of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber is within a range of 10 to 50.

[0028] 9. The vinylcis-polybutadiene rubber described in any of 1. through 8., where the polymer substance is a matter insoluble in boiling n-hexane.

[0029] 10. The vinylcis-polybutadiene rubber described in any of 1. through 9., where the 1,2-polybutadiene is dispersed in short crystal fiber in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber and the polymer substance is dispersed in particle therein, and where the short crystal fiber of the 1,2-polybutadiene is dispersed in the particle of the polymer substance.

[0030] 11. The vinylcis-polybutadiene rubber described in 10 above, where the short crystal fiber of the 1,2-polybutadiene is never contained in the particle of the polymer substance but is also dispersed in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component, and where the length of the short crystal fiber dispersed in the matrix along major axis is within a range of 0.2 to 1,000 μm and the length of the short crystal fiber of the 1,2-polybutadiene dispersed in the particle of the polymer substance along major axis is within a range of 0.01 to 0.5 μm .

[0031] 12. A butadiene rubber composition prepared by compounding the vinylcis-polybutadiene rubber described in 1. or 2. above at 10 to 300 parts by weight per 100 parts by weight of a rubber selected from natural rubber, polyisoprene rubber, styrene-butadiene copolymer rubber, or a blend rubber of at least two types thereof.

[0032] 13. A butadiene rubber composition for tire, where the vinylcis-polybutadiene rubber described in 1. through 11. above, and/or the butadiene rubber composition described in 12. above is used.

[0033] 14. A method for producing vinylcis-polybutadiene rubber by a step of the cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene using a cis-1,4 polymerization catalyst in a hydrocarbon-series solvent, a step of the 1,2 polymerization of 1,3-butadiene in the concurrent presence of a 1,2 polymerization catalyst in the resulting polymerization mixture to generate 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more, and a step of the separation and recovery of vinylcis-polybutadiene rubber generated from the resulting polymerization mixture,

the method including a step of adding a polymer substance with at least one unsaturated double bond per repeating unit to the production system of vinylcis-polybutadiene rubber.

[0034] 15. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber as described in 14. above, where the polymer substance is at least one selected from polyisoprene, crystallizable polybutadiene of a melting point of 0° C. to 150° C., liquid polybutadiene, and derivatives thereof.

[0035] 16. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber as described in 14. or 15. above, where the amount of the polymer substance to be added to the production system is within a range of 0.01 to 50% by mass to the vinylcis-polybutadiene rubber to be obtained.

[0036] 17. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber as described in any of 14. through 16. above, where the step of adding the polymer substance to the production system is carried out in the polymerization mixture at an appropriate time point from the step of the cis-1,4 polymerization step to the step of the separation and recovery of the vinylcis-polybutadiene rubber generated from the polymerization mixture obtained after the completion of the 1,2 polymerization.

[0037] 18. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber as described in any of 14. through 17. above, where the hydrocarbon-series solvent is a hydrocarbon-series solvent with a solubility parameter of 9.0 or less.

[0038] 19. A butadiene rubber composition prepared by compounding the vinylcis-polybutadiene rubber obtained by the production method described in any of 14. through 18. above at 10 to 300 parts by mass per 100 parts by mass of a rubber selected from natural rubber, polyisoprene rubber, styrene-butadiene copolymer rubber or a blend rubber of at least two types thereof.

[0039] 20. A butadiene rubber composition for tire, where the vinylcis-polybutadiene rubber obtained by the production method described in any of 14. through 18. above and/or the butadiene rubber composition described in 12, 13 or 19 above is used.

[0040] In a preferable embodiment, the vinylcis-polybutadiene rubber of the invention (abbreviated as "VCR" hereinafter) is a novel VCR where the 1,2-polybutadiene is 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more, where the polymer substance of a melting point lower than that of the 1,2-polybutadiene and with at least one unsaturated double bond per repeating unit (sometimes abbreviated as "unsaturated polymer substance" hereinafter) is at least one selected from polyisoprene, crystallizable polybutadiene of a melting point less than 170° C., liquid polybutadiene and derivatives thereof, and where the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more and the unsaturated polymer substance are present concurrently in the matrix of cis-polybutadiene rubber and are dispersed therein.

[0041] Owing to the concurrent presence of 1,2-polybutadiene of a high melting point exerting very strong interaction between polymers as a very excellent reinforcing component and such unsaturated polymer substance with a relatively low melting point such as polyisoprene, consequently, the VCR in accordance with the invention has remarkably improved dispersibility of the 1,2-polybutadiene of a high melting point in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component due to the compatible effect of the concurrently present unsaturated polymer substance, compared with the VCR in the related art.

so that the content of the 1,2-polybutadiene of a high melting point as an excellent reinforcing component can be raised.

[0042] The characteristics of the VCR in accordance with the invention as described above enable great improvement of various physico-chemical properties strongly demanded in the production of tire articles and in other uses. When the VCR of the invention is used in a butadiene rubber composition for tire, in particular, the composition has such a small die-swell ratio (as the ratio of the diameter of the compounded material to the orifice diameter during extrusion) during tire production, so that the composition exerts great extrusion processability and operability. Additionally, the vulcanized product of the composition exerts excellent break-resistant properties, abrasion resistance, sliding friction resistance and the like mainly required for side tread of tire and the like. Because the flex-crack-growth resistance thereof is very great and the rigidity thereof is high, further, the amount of reinforcing materials such as carbon and silica to be used can be reduced, enabling low fuel consumption owing to the weight decrease of tire. Thus, tire using the VCR of the invention as a raw material for side treads and the like exerts excellent running stability and high-speed durability and additionally enables low fuel consumption.

BRIEF DESCRIPTION OF THE SEVERAL VIEWS OF THE DRAWINGS

[0043] The foregoing summary, as well as the following detailed description of the invention, will be better understood when read in conjunction with the appended drawings. For the purpose of illustrating the invention, there are shown in the drawings embodiments which are presently preferred. It should be understood, however, that the invention is not limited to the precise arrangements and instrumentalities shown.

[0044] In the drawings:

[0045] FIG. 1 is one schematic view of a dispersion embodiment of the unsaturated polymer substance in relation to the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more.

[0046] FIG. 2 is another schematic view of a dispersion embodiment of the unsaturated polymer substance in relation to the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more.

[0047] FIG. 3 is a still other schematic view of a dispersion embodiment of the unsaturated polymer substance in relation to the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more.

[0048] FIG. 4 is an additional schematic view of a dispersion embodiment of the unsaturated polymer substance in relation to the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more.

[0049] FIG. 5 is an electron micrograph depicting the microstructure of the vinylcis-polybutadiene rubber obtained in Comparative Example 1.

[0050] FIG. 6 is an electron micrograph depicting the microstructure of the vinylcis-polybutadiene rubber obtained in Example 1.

[0051] FIG. 7 is an electron micrograph depicting the microstructure of the vinylcis-polybutadiene rubber obtained in Example 3.

[0052] FIG. 8 is an electron micrograph depicting the microstructure of the vinylcis-polybutadiene rubber obtained in Example 4.

[0053] In the figures, symbol "1" expresses matrix; "2", the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more; "3", the microparticle of unsaturated polymer substance.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0054] The VCR of the invention generally has the following constitution. Specifically, the VCR generally contains (1) one to 50 parts by mass of 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more; (2) 100 parts by mass of cis-polybutadiene rubber and (3) an unsaturated polymer substance at 0.01 to 50% by mass of the total of (1) and (2). Additionally, the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more as the component (1) generally forms a crystal fiber with the mean length of the mono-dispersed fiber crystal along short axis being 0.2 μ m or less and an aspect ratio being 10 or less, which is in a short fiber form with the mean number of the mono-dispersed fiber crystal being 10 or more.

[0055] The crystal fiber of the 1,2-polybutadiene as the component (1) is in a short fiber form of the mean length of the mono-dispersed fiber crystal along short axis being 0.2 μ m or less, preferably 0.1 μ m or less; with an aspect ratio of 10 or less, preferably 8 or less; and with the mean number of the mono-dispersed fiber crystal being 10 or more, preferably 15 or more, and additionally of a melting point of 170° C. or more, preferably 190 to 220° C.

[0056] The cis-polybutadiene rubber as the component (2) preferably has the following characteristics. In other words, the cis-polybutadiene rubber as the component (2) has a Mooney viscosity ($ML_{1+10}^{100^\circ C}$, abbreviated as "ML," hereinafter) of preferably 10 to 50, more preferably 10 to 40. In such manner, effectively, the operability during compounding is improved, while the dispersion of the component (1) in the component (2) is improved. Additionally, the cis-polybutadiene rubber as the component (2) has preferably the following characteristics. In other words, the viscosity thereof in toluene solution (centipoise/25° C, abbreviated as "1-cp" hereinafter) is preferably 10 to 150, more preferably 10 to 100; and $[\alpha]$ (intrinsic viscosity) is 1.0 to 5.0, preferably 1.0 to 4.0. Additionally, the content ratio of the 1,4-cis structure is 80% by mass or more, preferably 90% by mass or more. Additionally, the cis-polybutadiene rubber as the component (2) substantially never contains gel matters. Herein, the phrase "substantially never containing gel matters" means that toluene-insoluble matters are at 0.5% by mass or less.

[0057] The end and/or main chain of the polybutadiene rubber obtained by the cis-1,4 polymerization may be modified. As such modifier, organic silicone compounds containing at least amino group and alkoxy group, organic silicone compounds containing alkoxy group, unsaturated carboxylic acid or derivatives thereof, halogen-series compounds, and compounds with hetero-three membered-rings may be used. The amount of such modifier to be used is 0.01 to 150 mmol per 100 g of the generated polybutadiene (polybutadiene rubber). When the amount of the modifier to be used is less, the modification effect is hardly exerted. When the amount thereof to be used is too much, the modifier still unreactive is likely to remain in polybutadiene. It requires laborious works to eliminate the modifier, unpreferably. Herein, the Mooney viscosity of the modified product is preferably increased by one or more, compared with the original rubber before modification. So as to promote the reaction, organic peroxides can be added. Preferably, the modified polybutadiene obtained by

the method has a Mooney viscosity (ML_{1+4} , 100° C.) within a range of 20 to 80 and has a weight average molecular weight of 200,000 to 1,000,000 by gel permeation method, where 80% by mass or more of the repeating unit has cis-1,4 structure. Additionally, the content of the vinyl structure in the microstructure is preferably 15% by mass or less.

[0058] Herein, the toluene-insoluble matters express gel matters attached on a metal net after filtration, by completely dissolving 10 g of a sample rubber and 400 ml of toluene in an Erlenmeyer flask at RT (25° C.) and filtering the resulting solution, using a filtration device arranged with the metal net of 200 mesh. The ratio expresses a value measured by drying the net attached with the gel in vacuum to measure the attached amount thereof to calculate the percentage to the sample rubber.

[0059] Additionally, $[\eta]$ (intrinsic viscosity) is a value determined according to the following formula, by placing 0.1 g of a sample rubber and 100 ml of toluene in an Erlenmeyer flask, completely dissolving the sample rubber at 30° C., subsequently placing the solution of 10 ml in a Canon Fenske dynamic viscometer in a thermostat water bath controlled at 30° C., and measuring the drop time (T) of the solution.

$$\eta_{sp}/c - T/T_0 - 1$$

[0060] (T_0 : drop time of toluene alone)

[0061] $\eta_{sp}/c - [\eta] + k[\eta]^2/c$

[0062] (η_{sp} : specific viscosity; k : Huggins constant (0.37); c : sample concentration (g/ml))

[0063] The ratio between the 1,2-polybutadiene crystal fiber as the component (1) and the cis-polybutadiene as the component (2) is one to 50 parts by mass, preferably one to 30 parts by mass of the 1,2-polybutadiene crystal fiber as the component (1) to 100 parts by mass of the cis-polybutadiene as the component (2). Within the range, the following drawbacks can be avoided: when the amount of the 1,2-polybutadiene crystal fiber is so large to exceed 50 parts by mass, the short fiber crystal of the 1,2-polybutadiene crystal fiber in the cis-polybutadiene rubber is likely to be large, causing poor dispersibility thereof; when the amount of the 1,2-polybutadiene crystal fiber is small less than one part by mass, the reinforcing effect with the short fiber crystal is deteriorated. Thus, problems hardly occur, such that the characteristic elastic modulus, flex-crack-growth resistance, and oxidation degradation are exerted with difficulty and the processability is deteriorated. Therefore, the range is preferable. Further, the ratio of the unsaturated polymer substance as the component (3) is 0.01 to 50% by mass, preferably 0.01 to 30% by mass of VCR, as described above. The range is preferable because the deterioration of the dispersibility due to the aggregation of the 1,2-polybutadiene crystal fiber as the component (1) can be suppressed, and an associated deterioration of the various physico-chemical properties of VCR can be suppressed.

[0064] Further, the ratio of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more as the component (1) and the unsaturated polymer substance as the component (3) is 0.02 to 100 parts by mass, preferably 0.05 to 80 parts by mass of the component (3) per 100 parts by mass of the component (1). Additionally, the total amount of the components (1) and (3) is 1.01 to 100 parts by mass, preferably 1.03 to 90 parts by mass per 100 parts by mass of the cis-polybutadiene rubber as the component (2).

[0065] The method for producing VCR in accordance with the invention is described below in detail.

[0066] For the VCR production in accordance with the invention, generally, 1,3-butadiene is polymerized, using a hydrocarbon-series solvent. The hydrocarbon-series solvent is preferably a hydrocarbon-series solvent with a solubility parameter (abbreviated as "SP value" hereinafter) of 9.0 or less and is more preferably a hydrocarbon-series solvent with a solubility parameter of 8.4 or less. The hydrocarbon-series solvent with a solubility parameter of 9.0 or less includes for example aliphatic hydrocarbons and alicyclic hydrocarbons, such as n-hexane (SP value: 7.2), n-pentane (SP value: 7.0), n-octane (SP value: 7.5), cyclohexane (SP value: 8.1) and n-butane (SP value: 6.6). Among them, for example, cyclohexane is preferable.

[0067] The SP values of these solvents are known in references such as Rubber Industry Manual (Gomu Kogyo Bimaru) (the 4th edition, Nippon Rubber Association Foundation (Nippon Gomu Kyokai), issued on Jan. 20, 1994, page 721).

[0068] By using a solvent with an SP value smaller than 9.0, preferably, the dispersion of the short fiber crystal of the 1,2-polybutadiene crystal fiber in the cis-polybutadiene rubber is at a state expected in accordance with the invention, so that excellent die swell characteristic, high tensile stress, tensile strength and high flex-crack-growth performance can be preferably exerted.

[0069] First, 1,3-butadiene and the solvent are mixed together, to adjust the concentration of water in the resulting solution. Water is within a range of preferably 0.1 to 1.0 mole, particularly preferably 0.2 to 1.0 mole per one mole of an organic aluminum chloride used as the cis-1,4 polymerization catalyst in the solution. The range is preferable because sufficient catalytic activity can be obtained to provide a preferable content and molecular weight of cis-1,4 structure and because gel occurrence during polymerization can be suppressed, to prevent gel adhesion onto polymerization tanks or the like, so that continuous polymerization time can be prolonged. As the method for adjusting water concentration, known methods are applicable. A method of addition and dispersion through porous filters (JP-A-4-85304) is effective.

[0070] To the solution obtained by adjusting water concentration is added an organic aluminum chloride as one of cis-1,4 polymerization catalysts. As such organic aluminum chloride, a compound represented by the general formula $AlR_{3-x}X_x$ is preferably used. Specific examples thereof preferably include diethylaluminum monochloride, diethylaluminum monobromide, diisobutylaluminum monochloride, dicyclohexylaluminum monochloride, diphenylaluminum monochloride, and diethylaluminum sesquichloride. The amount of such organic aluminum chloride to be used is preferably 0.1 mmol or more, 0.5 to 50 mmol per one mole of the total amount of 1,3-butadiene.

[0071] Then, a soluble cobalt compound as another one of the cis-1,4 polymerization catalysts is added to a mixture solution to which the organic aluminum chloride is preliminarily added, for the cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene. Such soluble cobalt compound includes those soluble in hydrocarbon-series solvents or liquid 1,3-butadiene to be used or uniformly dispersible ones therein, for example cobalt β -diketonate complex, such as cobalt (II) acetylacetonate and cobalt (III) acetylacetonate, cobalt β -keto acid ester complex, such as cobalt acetoacetic acid ethyl ester complex, cobalt salts of organic carboxylic acids with 6 or more carbon atoms, such as cobalt octoate, cobalt naphthoate and cobalt benzoate, and halogenated cobalt complexes such as cobalt chloride pyridine complex and cobalt chloride ethyl alcohol

complex. The amount of such soluble cobalt compound to be used is preferably 0.001 mmol or more, more preferably 0.005 mmol or more per one mole of 1,3-butadiene. The molar ratio (Al/Co) of an organic aluminum chloride to such soluble cobalt compound is 10 or more, particularly 50 or more. Still additionally, organic carboxylate salts of nickel, organic complex salts of nickel, organic lithium compounds, organic carboxylate salts of neodymium and organic complex salts of neodymium may also be used other than the soluble cobalt compound.

[0072] The temperature for the cis-1,4 polymerization is generally within a range of a temperature above 0° C. to 100° C., preferably 10 to 100° C., more preferably 20 to 100° C. Polymerization time (mean retention time) is preferably within a range of 10 minutes to 2 hours. The cis-1,4 polymerization is preferably done so that the polymer concentration after the cis-1,4 polymerization may be 5 to 26% by mass. As the polymerization tank, one tank or two or more tanks in conjugation are used. The polymerization is carried out while the solution is mixed together under agitation in the polymerization tank (polymerization apparatus). As the polymerization tank for use in polymerization, a polymerization tank equipped with an agitation unit for highly viscous solution, for example the apparatus described in JP-B-40-2645, can be used.

[0073] For the VCR production in accordance with the invention, known molecular weight adjusters, for example non-conjugated dienes such as cyclooctadiene, allene and methyallene (1,2-butadiene) or α -olefins such as ethylene, propylene and butene-1 can be used during the cis-1,4 polymerization. So as to further suppress gel generation during polymerization, known gelation-preventing agents can be used. Additionally, the content of the cis-1,4 structure in the polymerized product is generally 80% by mass or more, preferably 90% by mass or more, with ML10 to 50, preferably 10 to 40 and with substantially no content of gel matters.

[0074] 1,3-Butadiene is 1,2 polymerized to produce VCR, by adding an organic aluminum compound represented by the general formula AlR_3 and carbon sulfide, and the soluble cobalt compound if necessary as the 1,2 polymerization catalyst. to the cis-1,4 polymerization mixture thus obtained. Then, the resulting 1,3-butadiene may be added to the polymerization mixture. Otherwise, the resulting 1,3-butadiene may not be added to the polymerization mixture but unreactive 1,3-butadiene may be reacted. The organic aluminum compound represented by the general formula AlR_3 preferably includes trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, tri(n-hexyl)aluminum and triphenylaluminum. The organic aluminum compound is at 0.1 mmol or more, particularly 0.5 to 50 mmol or more per one mole of 1,3-butadiene. Without specific limitation, carbon disulfide preferably never contains moisture. The concentration of carbon disulfide is 20 mmol/L or less, particularly preferably 0.01 to 10 mmol/L. As an alternative of carbon disulfide, known isothiocyanate phenyl and xanthogenic acid compounds may be used.

[0075] The temperature for the 1,2 polymerization is generally within a range of 0 to 100° C., preferably 10 to 100° C., more preferably 20 to 100° C. The yield of 1,2-polybutadiene can be raised during 1,2 polymerization, by adding one to 50 parts by mass, preferably one to 20 parts by mass of 1,3-butadiene per 100 parts by mass of the cis-1,4 polymerization mixture to the polymerization system for 1,2 polymerization. The polymerization time (mean retention time) is preferably

within a range of 10 minutes to 2 hours. The 1,2 polymerization is preferably carried out so that the polymer concentration after the 1,2 polymerization might be 9 to 29% by mass. As the polymerization tank, one tank or two or more tanks in conjugation are used. The polymerization is carried out while the polymerization solution is mixed together under agitation in the polymerization tank (polymerization apparatus). As the polymerization tank for use in the 1,2 polymerization, a polymerization tank equipped with an agitation unit for highly viscous solution, for example the apparatus described in JP-B-40-2645, can be used, because the viscosity of the polymerization solution is increased during the 1,2 polymerization and the polymer apt to be attached.

[0076] For the VCR production in accordance with the invention, the process of producing VCR by the cis-1,4 polymerization and subsequent 1,2 polymerization as described above includes a step of adding a polymer substance of a low melting point and with at least one unsaturated double bond per repeating unit to the VCR production system. When the unsaturated polymer substance is added after VCR production, for example during compounding, the advantage of the invention cannot be obtained. The addition of such unsaturated polymer substance to a production system is preferably done into the polymerization mixture at an appropriate time point from the cis-1,4 polymerization to the 1,2 polymerization, more preferably at the time of the 1,2 polymerization.

[0077] The unsaturated polymer substance preferably is at least one selected from polyisoprene, crystallizable polybutadiene of a melting point less than 170° C, liquid polybutadiene, a polymeric compound containing oxygen bond, and derivatives thereof.

[0078] Polyisoprene includes for example general synthetic polyisoprene (cis-1,4-polyisoprene at a content of the cis structure of 90% by mass or more, etc.), liquid polyisoprene, and trans-polyisoprene.

[0079] The crystallizable polybutadiene of a melting point less than 170° C. is preferably a crystallizable polybutadiene of a melting point of 0° C. to 150° C., which includes for example 1,2-polybutadiene and trans-polybutadiene with low melting points.

[0080] The liquid polybutadiene includes for example polybutadiene with a very low molecular weight and with an intrinsic viscosity $[\eta]=1$ or less.

[0081] The polymeric compound containing oxygen bond is preferably compounds with ether group, epoxy group, carboxyl group, ester group, hydroxyl group and carbonyl group. Specific compounds thereof include for example phenol resin, nylon resin, polyurethane, polyethylene glycol, epoxylated polybutadiene, polyester, epoxylated styrene/butadiene copolymer, polyaryl ether, and allyl ether copolymer. By adding such polymeric compound containing oxygen bond to a polymerization system, the interface affinity changes between cis-polybutadiene as the matrix component of the vinyl cis-polybutadiene rubber and the 1,2-polybutadiene crystal fiber, so that the mono-dispersion of the fiber crystal of the 1,2-polybutadiene crystal fiber and various properties of vinyl cis-polybutadiene rubber can be effectively be improved.

[0082] Additionally, the derivatives thereof include for example isoprene, isobutylene copolymer, isoprene/styrene copolymer, styrene/isoprene/styrene block copolymer, liquid epoxylated polybutadiene, liquid carboxyl-modified polybutadiene, and the like, and hydrogenated products of these derivatives.

[0083] Among the individual unsaturated polymer substances, preferably, isoprene, styrene-isoprene-styrene block copolymer and 1,2-polybutadiene of a melting point of 70° C. to 110° C. are used. Additionally, the individual unsaturated polymer substances may be used singly or in mixture of two or more thereof.

[0084] When the unsaturated polymer substances as described above are added, the dispersibility of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component can be prominently improved owing to the compatible effect of the unsaturated polymer substance in the resulting VCR, as described above, so that the characteristics of the resulting VCR are so excellent.

[0085] The amount of the unsaturated polymer substance to be added is within a range of preferably 0.01 to 50% by mass, more preferably 0.01 to 30% by mass to the obtained vinyl cis-polybutadiene rubber. At any time point of addition, further, agitation is done for preferably 10 minutes to 3 hours, more preferably 10 minutes to 30 minutes after addition. In case of a polymeric compound containing oxygen bond, herein, the amount thereof to be added is within a range of preferably 0.01 to 20% by mass, more preferably 0.01 to 10% by mass to the obtained vinyl cis-polybutadiene rubber. The method for addition in that case is with no specific limitation. During the cis 1,4 polymerization or 1,2 polymerization to produce vinyl cis-polybutadiene rubber, and/or at the termination of the polymerization of vinyl cis-polybutadiene rubber, the addition can satisfactorily be done. The addition at the time of 1,2 polymerization is preferable. After addition, preferably, agitation is done for 10 minutes to 3 hours. Preferably, agitation time is 10 minutes to 30 minutes.

[0086] In addition to the unsaturated polymer substance, an organic compound containing oxygen bond is preferably added. The organic compound containing oxygen bond preferably includes for example compounds with ether group, epoxy group, carboxyl group, ester group, hydroxyl group and carbonyl group, which includes for example acid anhydride, aliphatic alcohol, aromatic alcohol, aliphatic ether, aromatic ether, aliphatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid, unsaturated carboxylic acid, or aliphatic carboxylate ester, aromatic carboxylate ester, unsaturated carboxylate ester. The amount thereof to be added is within a range of preferably 0.01 to 20% by mass, more preferably 0.01 to 10% by mass to the obtained vinyl cis-polybutadiene rubber. The method for addition in that case is with no specific limitation. During the cis 1,4 polymerization or 1,2 polymerization to produce vinyl cis-polybutadiene rubber, and/or at the termination of the polymerization of vinyl cis-polybutadiene rubber, the addition may satisfactorily be done. The addition at the time of 1,2 polymerization is preferable. After addition, preferably, agitation is done for 10 minutes to 3 hours. Preferably, agitation time is 10 minutes to 30 minutes.

[0087] After the polymerization reaches a predetermined polymerization ratio, known antioxidants are added according to general methods. Typical examples of such antioxidants include phenol-series 2,6-di-*t*-butyl-*p*-cresol (BHT), phosphorus-series tris(nonylphenyl) phosphite (TNP), sulfur-series 4,6-bis(octylthionethyl)-*o*-cresol, and dialkyl-3,3'-thiodipropionate (TPL). The antioxidants may be used singly or in combination of two or more thereof. The antioxidants are added to 0.001 to 5 parts by mass per 100 parts by mass of VCR. Subsequently, a polymerization-terminating agent is added to the polymerization system to terminate the polymer-

ization. The method therefor includes for example known methods per se, such as a method of feeding a polymerization mixture after termination of the polymerization to a polymerization-terminating tank, and charging a large amount of a polar solvent such as alcohol such as methanol and ethanol and water in the polymerization mixture or introducing inorganic acids such as hydrochloric acid and sulfuric acid, organic acids such as acetic acid and benzoic acid, and hydrogen chloride gas to the polymerization mixture. Then, the generated VCR is separated and recovered, rinsed and dried according to general methods, to obtain the intended VCR.

[0088] The VCR of the invention thus obtained generally is at a ratio of the individual components, namely the ratio of 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more, cis-polybutadiene rubber and the unsaturated polymer substance as described above, where 80% by mass of the microstructure of cis-polybutadiene rubber is cis-1,4-polybutadiene and the remaining thereof is trans-1,4-polybutadiene and vinyl-1,2-polybutadiene. The cis-polybutadiene and the unsaturated polymer substance are singly (namely, at unreactive states) soluble in boiling *n*-hexane, and the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more and the unsaturated polymer substance physically/chemically adsorbed are insoluble in boiling *n*-hexane (abbreviated as "11" hereinafter). The 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more generally has a melting point of 170° C. to 220° C., and is a crystal fiber in short fiber as described above. Additionally, the ML of cis-polybutadiene rubber is 10 to 50, preferably 20 to 40 as described above.

[0089] Additionally, the VCR of the invention is composed of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more and the unsaturated polymer substance dispersed uniformly in the matrix of cis-polybutadiene rubber.

[0090] In the VCR of the invention, generally, the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more is dispersed in crystal fiber as described above. Additionally, the unsaturated polymer substance can be dispersed in various modes in association with the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more. As schematically shown in FIG. 1, the various modes include for example a mode of the crystal fiber "2" of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more and the microparticle "3" of the unsaturated polymer substance separately dispersed in the matrix "1"; a mode of the microparticle "3" of the unsaturated polymer substance dispersed in a form being attached to the crystal fiber "2" of the 1,2-polybutadiene in the matrix "1" as schematically shown in FIG. 2; a mode of the crystal fiber "2" of the 1,2-polybutadiene dispersed in a form being attached to the microparticle "3" of the unsaturated polymer substance in the matrix "1" as schematically shown in FIG. 3; and a mode of the dispersion of the crystal fiber "2" of 1,2-polybutadiene in a state thereof included and dispersed in the microparticle "3" of the unsaturated polymer substance in the matrix "1" as schematically shown in FIG. 4. A mode in combination of two or more of the dispersion modes shown in FIGS. 1 through 4 may be possible. In FIGS. 1 through 4, "1" expresses matrix; "2", the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more; and "3", the microparticle of the unsaturated polymer substance.

[0091] By the method for producing VCR of the invention, the 1,3-butadiene and the hydrocarbon-series solvent substantially never containing carbon sulfide are recovered by separating and removing carbon disulfide from a mother solution of the polymerization mixture containing the unreactive

1,3-butadiene, the hydrocarbon-series solvent and carbon disulfide remaining after the separation and recovery of the generated VCR, generally by distillation to separate 1,3-butadiene and the hydrocarbon-series solvent or by adsorption and separation process of carbon disulfide or by separation process of carbon disulfide adduct. Additionally, the 1,3-butadiene and the hydrocarbon-series solvent substantially more containing carbon sulfide are recovered by recovering the three components from a mother solution of the polymerization mixture by distillation, and separating and removing carbon disulfide from the distillate by the adsorption and separation or the separation process of carbon disulfide adducts. The carbon disulfide and the hydrocarbon-series solvent recovered in the aforementioned manner are mixed with freshly fed 1,3-butadiene for recycling.

[0092] The mass average molecular weight of the boiling n-hexane-soluble matter on a polystyrene basis in the VCR of the invention is preferably 300,000 to 800,000, more preferably 300,000 to 600,000, for ready crystallization of the mono-dispersed fiber. The relation T-CP/ML between the toluene solution viscosity (T-CP) of the boiling n-hexane-soluble matter of VCR and the Mooney viscosity (ML) is preferably 1 or more, more preferably 1 to 4.

[0093] According to the VCR production method, the VCR of the invention can be produced continuously for a long period of time, industrially advantageously, at a high catalyst efficiency and with high processability of the catalyst component. Industrially advantageously at a high conversion ratio, the VCR can be continuously produced, particularly without any attachment to the inner wall or agitation wing inside the polymerization tank or to a part with a slow agitation.

[0094] The VCR of the invention is used singly for use as tire or is used therefor by being compounded with other synthetic rubber or natural rubber, extended with process oil if necessary and vulcanized with addition of fillers such as carbon black, vulcanizing agents, vulcanization-accelerators and other general compounding agents. With no specific limitation to any tire member, the VCR is used for side wall, or tread, stiffener, bead filler, inner liner, carcass, tire cord coating, and base tread. With no specific limitation to tire types, the VCR is used for highly rigid tire, vehicle tire, tires of large vehicles such as bus and truck, forklift tire, van/light truck tire, SUV (for use in 4x4) tire, motor cycle tire, stud-less tire, and radial tire. Additionally, the VCR is used for rubber uses toward which mechanical properties and abrasion resistance are demanded, such as hose, belt, golf ball, shoe sole, adhesive, antivibration rubber, soundproof material, other polymer-series complex materials, other various industrial articles and the like. Further, the VCR may be used as plastic modifiers.

[0095] Compositions prepared by adding the compounding agents to the VCR of the invention and kneading the resulting mixture together have lowered die swell ratios of 20 or less on an index basis, compared with VCR in the related art (lowered such value represents excellency) and have therefore very great extrusion processability.

[0096] Additionally, the VCR composition (compounded material) in accordance with the invention when vulcanized has got improved hardness and tensile stress. The VCR composition has particularly improved 100-% tensile stress and has the increase around 40 on an index basis compared with the VCR obtained by the methods of the related art (increased such value represents excellency) and a greatly improved

reinforcing effect. Furthermore, the VCR composition has greatly improved flex-crack-growth resistance around 30 on an index basis (increased such value represents excellency) and exerts an effect of suppressing flex crack. Additionally, the permeability of gases such as oxygen as a thermo-resistant property demanded toward run flat tire and the like is lowered by around 5 (lower such value represents excellency) on an index basis, compared with the VCR obtained by methods of the related art, exerting an effect on the suppression of heat involved in oxidative deterioration.

[0097] For the exertion of the various physico-chemical properties, preferably, the 1,2-polybutadiene crystal fiber dispersed in VCR is partially dispersed in a mono-dispersed form as microfibrillar crystal in the matrix of cis-polybutadiene rubber (abbreviated as "BR" hereinafter) and concurrently present with a large 1,2-polybutadiene crystal fiber with an aggregated structure. In other words, the mono-dispersed 1,2-polybutadiene crystal fiber in the BR matrix is preferably in a short fiber of the mean length of the mono-dispersed fiber crystal along short axis being 0.2 μm or less, an aspect ratio of 10 or less, the mean number of the mono-dispersed fiber crystal being 10 or more and a melting point of 170° C. or more. In addition to the 1,2-polybutadiene crystal fiber of a melting point of 170° C. or more, preferably, the unsaturated polymer substance is dispersed in the BR matrix. The unsaturated polymer substance preferably has high affinity with the 1,2-polybutadiene crystal fiber in the BR matrix, and is dispersed therein at a state of physical and chemical adsorption in the vicinity of the crystal fiber (dispersion modes of FIGS. 2 to 4). As described above, the concurrent dispersion of the 1,2-polybutadiene crystal fiber of a melting point of 170° C. or more and the unsaturated polymer substance in the BR matrix makes the various properties excellent, preferably.

[0098] A rubber composition prepared by compounding and compounding the VCR of the invention in other synthetic rubber or natural rubber is now described in detail. The rubber composition is suitably compounded with 10 to 300 parts, preferably 50 to 200 parts by mass of the VCR per 100 parts by mass of natural rubber, synthetic rubber or a blend rubber at an appropriate ratio thereof. The synthetic rubber preferably includes for example polyisoprene rubber and styrene-butadiene copolymer rubber. Additionally, a butadiene rubber composition for tire can preferably be produced, using the VCR and/or a butadiene rubber composition compounded with the VCR.

[0099] The rubber composition of the invention can be obtained by kneading the individual components using routine Banbury, open roll, kneader and biaxial kneader.

[0100] The rubber composition of the invention may be kneaded with compounding agents for routine use in rubber industries, such as vulcanizing agents, vulcanization-accelerators, antioxidants, fillers, process oil, zinc oxide and stearic acid.

[0101] As the vulcanizing agents, known vulcanizing agents for example sulfur, organic peroxides, resin vulcanizing agents, and metal oxides such as magnesium oxide can be used.

[0102] As the vulcanization-accelerators, known vulcanization-accelerators for example aldehydes, ammonias, amines, guanidines, thioureas, thiazoles, thiazurams, dithiocarbamates and xanthates can be used.

[0103] The antioxidants include for example amine-ketone series, imidazole series, amine series, phenol series, sulfur series and phosphorus series.

[0104] The fillers include for example inorganic fillers such as silicic anhydride, calcium carbonate, magnesium carbonate, talc, iron sulfide, iron oxide, bentonite, zinc oxide, diatomaceous earth, china clay, clay, alumina, titanium oxide, silica, and carbon black, and organic fillers such as regenerated rubber and powdery rubber.

[0105] As the process oil, any of aromatic series, naphthene series and paraffin series may be used.

EXAMPLES

Examples in accordance with the invention are now described specifically below

Example 1

[0106] A solution of 1.6 kg of 1,3-butadiene dissolved in 18 kg of dehydrated cyclohexane was placed in a 30-l stainless steel-made reaction tank with an agitator after the inside was substituted with nitrogen gas, into which 4 mmol of cobalt octoate, 84 mmol of diethyldialuminum chloride and 70 mmol of 1,5-cyclooctadiene were mixed, for agitation at 25° C. for 30 minutes for cis polymerization. The resulting polymer had ML of 33 and T-cp of 59, and a microstructure of 1,2 structure at 0.9% by mass, trans-1,4 structure at 0.9% by mass and cis-1,4 structure at 98.2% by mass. After the cis polymerization, an unsaturated polymer substance comprising polyisoprene (IR) (ML=87; cis-1,4 structure at 98% by mass) was added to the resulting polymerization solution to 5% by mass (as the percentage to the resulting vinylcis-polybutadiene rubber), for agitation at 25° C. for one hour. Immediately thereafter, 90 mmol of triethylaluminum and 50 mmol of carbon disulfide were added to the polymerization solution, for agitation at 25° C. for another 60 minutes, for 1,2 polymerization. After the completion of the polymerization, the resulting polymerization solution was added to 18 liters of methanol containing 4,6-bis(octylthiomethyl)-o-cresol at 1% by mass, for depositing and precipitating a rubber-like polymerized material, which was then separated and rinsed with methanol, and dried in vacuum at ambient temperature. The yield of the vinylcis-polybutadiene rubber thus obtained was 80%. Subsequently, the vinylcis-polybutadiene rubber was treated in boiling n-hexane, to separate insoluble matters and soluble matters, which were then dried. The polymer as a matter soluble in boiling n-hexane had ML of 31, T-cp of 57, and a T-cp/ML relation of about 1.8, where the micro structure was composed of 1.0% by mass of vinyl-1,2 structure, 0.9% by mass of trans-1,4 structure and 98.1% by mass of cis-1,4 structure. Additionally, the mass average molecular weight on a polystyrene basis was 42×10^4 , with $[\eta]$ of 1.7. The number of the mono-dispersed fiber crystal of 0.2 μ m or less along short axis as contained in the vinylcis-polybutadiene rubber was 100 or more per 400 μ m², while the aspect ratio was 10 or less and the melting point was 202° C.

[0107] The VCR rubber thus obtained was subjected to physico-chemical assessment after the VCR rubber was compounded as shown below and in Table 1.

[0108] Assessment items and conditions for carrying out the assessment

[0109] Kneading Method

[0110] Kneading was done according to the following procedures.

[0111] [Primary Compounding]

[0112] Kneading apparatus: Banbury mixer (volume of 1.7 liters)

[0113] Rotation number: 77 rpm

[0114] Start temperature: 90° C.

[0115] Kneading Procedures:

[0116] Time 0: charging VCR/NR (natural rubber)

[0117] Time 0: charging filler

[0118] Time 3 min: raising ram for cleaning (15 seconds)

[0119] Time 5 min: dump.

[0120] The dumped matter was continuously wound with a 10-inch roll for one minute, for round passing three times and subsequent sheet extrusion. After the compound was cooled for 2 hours or longer, the compound was subjected to secondary compounding according to the following procedures.

[0121] [Secondary Compounding]

[0122] After the completion of the primary compounding, secondary compounding was done according to the following procedures.

[0123] Kneading apparatus: 10-inch roll

[0124] Roll temperature: 40 to 50° C.

[0125] Rotation interval: 2 min

[0126] Kneading Procedures:

[0127] (1) Time 0: winding dumped matter and charging sulfur and vulcanization-accelerator

[0128] (2) Time 2 min: cutting

[0129] (3) Time 3 min: sheet extrusion after corner scraping and round passing

[0130] Time Period for Vulcanization

[0131] Measuring apparatus: JSR curelactometer type 2F

[0132] Measuring temperature: 150° C.

[0133] Measuring time period: vulcanization time periods of $t_{90 \times 2}$ and $t_{90 \times 3}$

[0134] Vulcanization Conditions

[0135] Vulcanizing apparatus: press vulcanization

[0136] Vulcanizing temperature: 150° C.

[0137] [Assessment of Physico-Chemical Properties of Raw Rubber]

[0138] The microstructure was analyzed by infrared absorption spectrometry. Based on the absorption intensity ratio at 740 cm^{-1} for cis, 967 cm^{-1} for trans and 910 cm^{-1} for vinyl, the microstructure was calculated.

[0139] The Mooney viscosity (ML_{1+4}) was measured according to JIS K6300.

[0140] The viscosity in toluene solution (Tcp) was measured at 25° C., by dissolving 2.28 g of polymer in 50 ml of toluene and using the standard solution for calibrating viscometer (JIS 28809) as the standard solution and Canon Fenske viscometer No. 400.

[0141] M_{100} : tensile stress value when a sample of vulcanized rubber exerted an extension ratio of 100%, as measured according to JIS K6301.

[0142] T_g : tensile strength at break of a sample of vulcanized rubber, as measured according to JIS K6301.

[0143] The melting point of the 1,2-polybutadiene crystal fiber was determined on the basis of the peak point on endothermic curve with differential scanning calorimeter (DSC).

[0144] [Physico-Chemical Properties of Compounded Material]

[0145] Die Swell

[0146] Measuring apparatus: apparatus for measuring processability as manufactured by

[0147] Monsanto (MPT)

[0148] Die shape: circle

[0149] L/D: 1, 10 (D=1.5 mm)

[0150] Measuring temperature: 100° C.

[0151] Shear velocity: 100 sec⁻¹

[0152] [Physico-Chemical Properties of Vulcanized Product]

[0153] Hardness, rebound resilience and tensile strength were measured according to measuring methods defined by JIS-K-6301.

[0154] The tan δ of dynamic visco-elasticity was measured under conditions of a temperature of 70° C., a frequency of 10 Hz and a dynamic strain of 2%, using RSA2 manufactured by Reometrics Far East LTD.

[0155] Exothermic property and PS (permanent strain) were measured under conditions of a strain of 0.175 inch, a load of 55 pounds, 100° C. and 25 minutes with Goodrich flexometer according to ASTM D623.

[0156] The compressed permanent strain was measured by compression under conditions of a temperature of 70° C. and 22 hours with a compression set tester manufactured by Ueshima Seisakusho Co., Ltd. according to JIS K6301 or ASTM D395.

[0157] As the flex-crack-growth resistance, a number of flexing a sample until the crack of the sample reached a length of 15 mm or more with a flexing machine manufactured by Ueshima Seisakusho Co., Ltd. according to ASTM D813 was measured.

[0158] The gas permeability was measured according to the measuring method defined by JIS K7126.

[0159] The tan δ of the dynamic visco-elasticity was measured under conditions of a temperature of 70° C., a frequency of 10 Hz and a dynamic strain of 2% using RSA2 manufactured by Rheometrics Far East LTD.

TABLE 1-continued

	Rubber & chemicals		Compounded amount (phr)
	Secondary compounding	Vulcanization-accelerator CZ	
		Sulfur Total	
			1 1.5 170.5

Example 2

[0160] Vinyl-cis-polybutadiene rubber was obtained in the same manner as in Example 1 except for the use of unsaturated polymer substances (additives) to be added as shown in Table 2.

Comparative Examples 1 Through 4

[0161] Synthesis and compounding were done in the same manner as in Example 1 except for no addition of unsaturated polymer substance (additive), or except for the addition of unsaturated polymer substance not during polymerization but during compounding after VCR rubber synthesis (the amount of unsaturated polymer substance to be added was 10% by mass of VCR).

[0162] Table 2 shows the raw rubber data of vinyl-cis-polybutadiene rubber compositions. In the table, the number of mono-dispersed fiber crystal was the number per 400 μm as an index while such crystal of a length of 0.2 μm or less along short axis was defined as mono-dispersed SPB fiber crystal.

[0163] The microstructure of highly melting SPB in Comparative Example 1 was at 98.8% by mass of vinyl-1,2 structure, 0.6% by mass of trans-1,4 structure, 0.6% by mass of cis-1,4 structure and a ratio (A/B) between (A) matrix BR as a matter soluble in boiling n-hexane and (B) highly melting SPB as a matter insoluble in boiling n-hexane was 88/12. In Comparative Example 1, additionally, sp/c of the polymer insoluble in boiling n-hexane was 1.5. (sp/c: expressing the magnitude of the molecular weight of 1,2-polybutadiene crystal fiber; measured at a temperature of 135° C.; and the solvent used was o-dichlorobenzene).

[0164] In the table, IR represents IR2200 (polyisoprene manufactured by JSR); 1,2-PB represents RB820 (1,2-polybutadiene manufactured by JSR).

TABLE 1

	Rubber & chemicals	Compounded amount (phr)
Primary compounding	VCR/NR	60/40
	RAF carbon	50
	Process oil	10
	Zinc oxide No. 1	5
	Stearic acid	2
	Antioxidant AS	1

TABLE 2

	Polymer substance	Time for addition (amount in wt %)	Polymerization solvent (sp value)	Mono-dispersed SPB Fiber crystal number (crystals/400 μm^2)	Mono-dispersed SPB Aspect ratio	Mono-dispersed SPB Shape	H.I. (wt %)	Crystal fiber diameter along major axis (μm)	Crystal fiber diameter along minor axis in polymer substance (μm)
Example 1	IR	At the time of polymerization (10)	Cyclohexane (R1)	100 or more	10 or less	Particle	22.4	0.2 to 0.5	0.1 or less
Example 2	1,2-PB	At the time of polymerization (10)	Cyclohexane (R1)	20	10 or less	Fiber and particle	22.3	0.5 to 1	0.1 or less
Comparative Example 1	—	—	Cyclohexane (R1)	4	20 or more	Fiber	12.1	1 or more	None
Comparative Example 2	IR	At the time of compounding (10)	Cyclohexane (R1)	4	20 or more	Fiber	12.3	1 or more	0.5 or more

Examples 3 Through 12 and Comparative Examples 3 Through 5

[0165] Vinyl-cis-polybutadiene rubber was obtained in the same manner as in Example 1, except for the addition of polymer substances and solvents shown in Table 3.

[0166] In the table, IR represents IR2200 (polyisoprene manufactured by JSR); liquid PB is Hiker CTBN 1300x8

(liquid polybutadiene with a molecular weight of 3,500 as manufactured by Ube Industries, Ltd.); epoxylated PB represents Epoklad PB3600 (epoxylated polybutadiene with a viscosity of 33 pascal seconds at 45° C. as manufactured by Daicel Chemical Industries, Ltd.); aryl ether polymer is Mar-yarim AWS-0851 (viscosity of 400 stokes at 100° C. as manufactured by NOF Corporation).

TABLE 3

	Polymer substance	Time for addition (amount added in wt %)	Polymerization solvent (SP value)	Monomer-dispersed SPB	
				Fiber crystal number (crystals/400 μm^2)	Aspect ratio
Example 3	IR	At polymerization (5)	Cyclohexane (8.1)	100 or more	10 or less
Example 4	Liquid PB	At polymerization (1)	Cyclohexane (8.1)	29	10 or less
Example 5	Epoxylated PB	At polymerization (0.5)	Cyclohexane (8.1)	100 or more	7
Example 6	Epoxylated PB	At polymerization (0.5)	Cyclohexane/benzene = 80/20 (8.3)	60 or more	7
Example 7	Epoxylated PB	At polymerization (0.5)	Cyclohexane/benzene = 60/40 (8.5)	30 or more	9
Example 8	Allyl ether copolymer	At polymerization (1)	Cyclohexane (8.1)	16	8
Example 9	Epoxylated PB	At polymerization (1)	n-Hexane (7.2)	20	10
Example 10	Epoxylated PB	At polymerization (5)	Cyclohexane (8.1)	29	9
Example 11	Epoxylated PB	At polymerization (0.5)	Cyclohexane/n-hexane = 50/50 (7.7)	100 or more	10 or less
Example 12	Allyl ether copolymer	At polymerization (0.5)	Cyclohexane/n-hexane = 50/50 (7.7)	20 or more	8 or less
Comparative Example 3	—	—	Cyclohexane/benzene = 80/20 (8.3)	8	11
Comparative Example 4	—	—	Cyclohexane (8.1)	4	13
Comparative Example 5	—	—	Cyclohexane/n-hexane = 50/50 (7.7)	2	12

[0167] Data of products compounded with vinyl-cis-polybutadiene rubber compositions and vulcanized products thereof are shown below. In Examples 8 through 12 and Comparative Examples 4 and 5, herein, VCR/NR=100/0, representing that NR (natural rubber) was not added during the primary compounding, for compounding.

[0168] Smaller indices of Die swell (100 sec⁻¹), gas permeability, exothermic property, PS, compressed permanent strain and tan δ show better excellency.

[0169] Larger indices of hardness, M100, TB, EB, TR, Random abrasion, flex-crack-growth resistance and rebound resilience show better excellency.

TABLE 4

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Comparative Example 1	Comparative Example 2
Physico-chemical properties of compounded material (index)						
Die swell 100 sec ⁻¹	L/D = 1 70	L/D = 1 72	L/D = 1 76	L/D = 1 85	L/D = 1 100	L/D = 1 99

TABLE 4-continued

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Comparative Example 1	Comparative Example 2
Physico-chemical properties of vulcanized product (index)						
Hardness	106	107	104	106	100	100
M100	140	139	138	136	100	101
TB	107	107	104	107	100	100
EB	102	100	101	100	100	100
TR	103	103	104	103	100	101
Random abrasion (slip ratio: 20%)	112	109	108	100	100	99
Flex-crack-growth resistance	135	130	136	131	100	104
Gas permeability of N ₂	95	95	95	95	100	100
Gas permeability of O ₂	93	92	93	92	100	100
Rebound resilience	105	104	105	103	100	101
Exothermic properties	87	88	88	89	100	96
PS	82	83	83	84	100	96
Compressed permanent strain	89	88	88	89	100	98
tan δ	86	85	83	84	100	98

TABLE 5

	Example 5	Example 6	Example 7	Comparative Example 3
Physico-chemical properties of compounded material (index)				
Die swell	L/D = 1	L/D = 1	L/D = 1	L/D = 1
100 sec ⁻¹	77	78	80	100
Physico-chemical properties of vulcanized product (index)				
Hardness	104	104	104	100
M100	141	140	140	100
TB	107	107	106	100
EB	102	102	102	100
TR	103	103	102	100
Random abrasion (slip ratio: 20%)	112	112	109	100
Flex-crack-growth resistance	143	139	139	100
Gas permeability of N ₂	95	95	95	100
Gas permeability of O ₂	93	93	93	100
Rebound resilience	105	105	104	100
Exothermic properties	88	89	91	95
PS	82	81	83	94
Compressed permanent strain	88	89	89	96
tan δ	86	87	86	93

TABLE 6

	Example 8	Example 9	Example 10	Comparative Example 4
Physico-chemical properties of compounded material (index)				
Die swell	L/D = 1	L/D = 1	L/D = 1	L/D = 1
100 sec ⁻¹	73	71	75	100

TABLE 6-continued

	Example 8	Example 9	Example 10	Comparative Example 4
Physico-chemical properties of vulcanized product (index)				
Hardness	107	107	106	100
M100	138	139	140	100
TB	107	107	107	100
EB	102	100	100	100
TR	104	103	103	100
Random abrasion (slip ratio: 20%)	105	106	106	100
Flex-crack-growth resistance	135	129	132	100
Gas permeability of N ₂	95	95	96	100
Gas permeability of O ₂	93	92	94	100
Rebound resilience	103	104	105	100
Exothermic properties	90	91	89	100
PS	82	83	82	100
Compressed permanent strain	86	87	87	100
Tan δ	86	83	84	100

TABLE 7

	Example 11	Example 12	Comparative Example 5
Physico-chemical properties of compounded material (index)			
Die swell	L/D = 1	L/D = 1	L/D = 1
100 sec ⁻¹	70	73	100
Physico-chemical properties of vulcanized product (index)			
Hardness	107	107	100
M100	141	138	100
TB	109	107	100
EB	101	102	100
TR	104	104	100

TABLE 7-continued

	Example 11	Example 12	Comparative Example 5
Random vibration (slip entic: 21%)	109	111	100
Flex-crack-growth resistance	133	135	100
Gas permeability of N ₂	95	95	100
Gas permeability of O ₂	93	93	100
Rebound resilience	108	107	100
Exothermic properties	86	86	100
PS	79	78	100
Compressed permanent strain	85	87	100
Tan δ	80	78	100

[0170] FIGS. 5 through 8 are electron micrographs depicting the microstructures of vinylcis-polybutadiene rubber actually obtained. FIG. 5 is the micrograph of Comparative Example 1, where 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more is a whisker-like crystal to form aggregation in the matrix. FIG. 6 is the micrograph of Example 3; FIG. 7 is the micrograph of Example 2; and FIG. 8 is the micrograph of Example 4, where the aggregation formed by whisker-like crystals in the individual figures is small compared with FIG. 5, indicating better dispersion.

[0171] It will be appreciated by those skilled in the art that changes could be made to the embodiments described above without departing from the broad inventive concept thereof. It is understood, therefore, that this invention is not limited to the particular embodiments disclosed, but it is intended to cover modifications within the spirit and scope of the present invention as defined by the appended claims.

1.-20. (canceled)

21. A vinylcis-polybutadiene rubber containing 1,2-polybutadiene and a polymer substance of a melting point lower than that of the 1,2-polybutadiene and with at least one unsaturated double bond per repeating unit, where the 1,2-polybutadiene and the polymer substance are dispersed at physically, chemically or physicochemically adsorbed states in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber.

22. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the 1,2-polybutadiene and the polymer substance are dispersed in short crystal fiber, particle or both in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber.

23. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the 1,2-polybutadiene is 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more and the polymer substance is at least one selected from polyisoprene, crystallizable polybutadiene of a melting point of 150° C. or less, liquid polybutadiene and derivatives thereof.

24. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the unsaturated polymer substance is contained within a range of 0.01 to 50% by mass to the total of the crystal fiber of the 1,2-polybutadiene and cis-polybutadiene rubber.

25. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the viscosity of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component in toluene solution at 25° C. is within a range of 10 to 150.

26. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where $[\eta]$ of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component is within a range of 1.0 to 5.0.

27. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the content of the 1,4-cis structure of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component is within a range of 80% by mass or more.

28. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the mooney viscosity of the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber is within a range of 10 to 50.

29. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the polymer substance is a matter insoluble in boiling n-hexane.

30. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21, where the 1,2-polybutadiene is dispersed in short crystal fiber in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinylcis-polybutadiene rubber and the polymer substance is dispersed in particle therein, and where the short crystal fiber of the 1,2-polybutadiene is dispersed in the particle of the polymer substance.

31. The vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 30, where the short crystal fiber of the 1,2-polybutadiene is never contained in the particle of the polymer substance but is also dispersed in the cis-polybutadiene rubber as the matrix component, and where the length of the short crystal fiber dispersed in the matrix along major axis is within a range of 0.2 to 1,000 μm and the length of the short crystal fiber of the 1,2-polybutadiene dispersed in the particle of the polymer substance along major axis is within a range of 0.01 to 0.5 μm .

32. A butadiene rubber composition prepared by compounding a vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 21 at 10 to 500 parts by weight per 100 parts by weight of a rubber selected from natural rubber, polyisoprene rubber, styrene-butadiene copolymer rubber, or a blend rubber of at least two types thereof.

33. A butadiene rubber composition for tire, wherein a butadiene rubber composition according to claim 32 is used.

34. A method for producing vinylcis-polybutadiene rubber by a step of the cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene using a cis-1,4 polymerization catalyst in a hydrocarbon-series solvent, a step of the 1,2 polymerization of 1,3-butadiene in the concurrent presence of a 1,2 polymerization catalyst in the resulting polymerization mixture to generate 1,2-polybutadiene of a melting point of 170° C. or more, and a step of the separation and recovery of vinylcis-polybutadiene rubber generated from the resulting polymerization mixture, the method including a step of adding a polymer substance with at least one unsaturated double bond per repeating unit to the production system of vinylcis-polybutadiene rubber.

35. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 34, where the polymer substance is at least one selected from polyisoprene, crystallizable polybutadiene of a melting point of 0° C. to 150° C., liquid polybutadiene, and derivatives thereof.

36. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 34, where the amount of the polymer substance to be added to the production system is within a range of 0.01 to 50% by mass to the vinylcis-polybutadiene rubber to be obtained.

37. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 34, where the step of adding the polymer substance to the production system is carried out in the polymerization mixture at an appropriate time point from the step of the cis-1,4 polymerization step to the step of the separation and recovery of the vinylcis-polybutadiene rubber

generated from the polymerization mixture obtained after the completion of the 1,2 polymerization.

38. The method for producing vinylcis-polybutadiene rubber according to claim 34, where the hydrocarbon-series solvent is a hydrocarbon-series solvent with a solubility parameter of 9.0 or less.

39. A butadiene rubber composition prepared by compounding the vinylcis-polybutadiene rubber obtained by a production method according to claim 34 at 10 to 300 parts by mass per 100 parts by mass of a rubber selected from natural rubber, polyisoprene rubber, styrene-butadiene copolymer rubber or a blend rubber of at least two types thereof.

40. A butadiene rubber composition for tire, where the vinylcis-polybutadiene rubber obtained by a production method according to claim 34 is used.

41. A butadiene rubber composition for tire, where a butadiene rubber composition according to claim 32 is used.

42. A butadiene rubber composition for tire, where the vinylcis-polybutadiene rubber obtained by a production method according to claim 34 is used at 10 to 300 parts by weight per 100 parts by weight of a rubber selected from natural rubber, polyisoprene rubber, styrene-butadiene copolymer, rubber, or a blend rubber of at least two types thereof.

* * * * *

(19) 世界的な所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年6月23日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056663 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/00 (72) 発明者: および
C08K 5/00, C08F 2/44, 36/06 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 朝倉 好男
(ASAKURA, Yoshio), 岡部 泰芳 (OKABE, Yasuyoshi).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018417
- (22) 国際出願日: 2004年12月2日 (02.12.2004) (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目1番3号アーク森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-415353 2003年12月12日 (12.12.2003) JP
特願 2003-415354 2003年12月12日 (12.12.2003) JP
特願 2004-005918 2004年1月13日 (13.01.2004) JP
特願 2004-015251 2004年1月23日 (23.01.2004) JP
特願 2004-015252 2004年1月23日 (23.01.2004) JP
特願 2004-303155 2004年10月18日 (18.10.2004) JP
特願 2004-303202 2004年10月18日 (18.10.2004) JP
特願 2004-303231 2004年10月18日 (18.10.2004) JP
特願 2004-303286 2004年10月18日 (18.10.2004) JP
特願 2004-303332 2004年10月18日 (18.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国外を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) (JP/JP); 〒
755833 山口県宇部市大字小串1978番地の9 6
Yamaguchi (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA,
NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国外を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) (JP/JP); 〒
755833 山口県宇部市大字小串1978番地の9 6
Yamaguchi (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VINYL-CIS-POLYBUTADIENE RUBBER AND BUTADIENE RUBBER COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: ビニル・シス-ポリブタジエンゴム及びそれを用いたブタジエンゴム組成物

(57) Abstract: Disclosed is a vinyl-cis-polybutadiene rubber which contains 1,2-polybutadiene and a polymer material having a melting point lower than that of 1,2-polybutadiene wherein at least one unsaturated double bond is contained per one repeating unit. The vinyl-cis-polybutadiene rubber is characterized in that 1,2-polybutadiene and the polymer material are dispersed in a cis-polybutadiene rubber as the matrix component of the vinyl-cis-polybutadiene rubber in such a state that 1,2-polybutadiene and the polymer material are physically and/or chemically adsorbed to each other. Also disclosed is a method for producing such a vinyl-cis-polybutadiene rubber. Consequently, there can be provided a vinyl-cis-polybutadiene rubber having a small die swell ratio, excellent extrusion processability and workability which enables to obtain a vulcanized product exhibiting excellent characteristics required for the side/tread of tires.

(57) 要約: 本発明は、1、2-ポリブタジエンと、該1、2-ポリブタジエンより融点の低い、繰り返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質とを含有するビニル・シス-ポリブタジエンゴムであって、ビニル・シス-ポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシス-ポリブタジエンゴム中に、1、2-ポリブタジエンと高分子物質とが物理的及び/又は化学的に吸着した状態で分散していることを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴム、及びその製造方法に関するものであり、これによりダイスウェル比が小さくて、優れた押し出し加工性、作業性などを示し、タイヤのサイド・トレッド等において求められる優れた特性を示す加硫物を与えることができる。

WO 2005/056663 A1

明 細 書

ビニル・シスーポリブタジエンゴム及びそれを用いたブタジエンゴム組成物

5

技術分野

本発明は、融点170°C以上の高融点の1, 2-ポリブタジエンと、ポリイソブレンや低融点のポリブタジエンなどが、シスーポリブタジエンゴムのマトリックス中に共存して分散してなる新規なビニル・シスーポリブタジエンゴムに関し、

10 更に、該ビニル・シスーポリブタジエンゴムを用いたブタジエンゴム組成物に関する。

背景技術

ポリブタジエンは、いわゆるマイクロ構造として、1,4-一位での重合で生成した結合部分(1,4-構造)と1,2-一位での重合で生成した結合部分(1,2-構造)とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

従来、ビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物の製造方法は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、及びこれらのハロゲン化炭化水素、例えばクロルベンゼンなどの不活性有機溶媒で行われてきた。しかし、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。又、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素系の溶媒は毒性の為、発癌作用の為に環境にとって非常に危険性のあるものであった。

25 上記の製造方法としては、前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_nX_{3-n} (但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシ

クロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1.5～2の数字)で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1,3-ブタジエンをシス-1,4重合してシス-ポリブタジエンゴムを製造して、次いでこの重合系に、3-ブタジエン及び/又は前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 (但しRは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック1,2重合触媒を存在させて1,3-ブタジエンをシンジオタクチック1,2重合(以下「1,2重合」と略す)する方法(例えば、特公昭49-17666号公報(特許文献1)、特公昭49-17667号公報(特許文献2)参照)は公知である。

また、例えば、特公昭62-171号公報(特許文献3)、特公昭63-36324号公報(特許文献4)、特公平2-37927号公報(特許文献5)、特公平2-38081号公報(特許文献6)、特公平3-63566号公報(特許文献7)には、二硫化炭素の存在下又は不在下に1,3-ブタジエンをシス-1,4重合して製造したり、製造した後に1,3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を實質的に含有しない1,3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報(特許文献8)には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたゴム組成物が記載されている。

また、特開2000-44633号公報(特許文献9)には、n-ブタン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1などの C_4 留分を主成分とする不活性有機溶媒中で製造する方法が記載されている。この方法でのゴム組成物が含有する1,2-ポリブタジエンは短繊維結晶であり、短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%以上が $0.6\mu\text{m}$ 未満であり、70%以上が $0.2\mu\text{m}$ 未満であることが記載され、得られたゴム組成物はシス-1,4-ポリブタジ

エンゴムの成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良されることが記載されている。

しかしながら、用途によっては、種々の特性が改良されたゴム組成物が求められていた。

- 5 特許文献1 特公昭49-17666号公報
- 特許文献2 特公昭49-17667号公報
- 特許文献3 特公昭62-171号公報
- 特許文献4 特公昭63-36324号公報
- 特許文献5 特公平2-37927号公報
- 10 特許文献6 特公平2-38081号公報
- 特許文献7 特公平3-63566号公報
- 特許文献8 特公平4-48815号公報
- 特許文献9 特開2000-44633号公報

15 発明の開示

本発明は、タイヤなどの製造に際し、ダイスウェル比が小さくて、優れた押し出し加工性、作業性などを示し、また、加硫したときに、タイヤのサイド・トレッド等において求められる優れた耐破壊特性、耐摩耗性、滑り摩擦抵抗性などを示し、更に耐屈曲亀裂成長性が非常に良好で、且つ高剛性である加硫物となる

20 ぶタジエンゴム組成物を与えるビニル・シスーポリブタジエンゴムを提供することを目的とし、更に、上記優れた特性を有するブタジエンゴム組成物、特にタイヤ用ブタジエンゴム組成物を提供することを目的とする。

本発明は、下記構成により、上記目的を達成した。

- 1. 1, 2-ポリブタジエンと、該1, 2-ポリブタジエンより融点の低い、繰返し
- 25 し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質とを含有するビニル・シスーポリブタジエンゴムであって、ビニル・シスーポリブタジエンゴ

ムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中に、1、2ーポリブタジエンと高分子物質とが物理的及び／又は化学的に吸着した状態で分散していることを特徴とするビニル・シスーポリブタジエンゴム。

2. ビニル・シスーポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中に、前記1、2ーポリブタジエン、及び前記高分子物質が短い結晶繊維状及び／又は粒子状で分散していることを特徴とする上記1. に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
3. 前記1、2ーポリブタジエンが融点170℃以上の1、2ーポリブタジエンであり、前記高分子物質がポリイソプレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする上記1. または2. に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
4. 前記不飽和高分子物質を1,2ーポリブタジエンの結晶繊維とシスーポリブタジエンゴムの合計に対して0.01～50質量%の範囲で含まれていることを特徴とする上記1. ～3. のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
5. 前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムの25℃におけるトルエン溶液粘度が10～150の範囲にあることを特徴とする上記1. ～4. のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
6. 前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムの $[\eta]$ が1.0～5.0の範囲にあることを特徴とする上記1. ～5. のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
7. 前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムの1,4ーシス構造含有率が80質量%以上の範囲にあることを特徴とする上記1. ～6. のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

8. ビニル・シスーポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムのムーニー粘度が10～50の範囲にあることを特徴とする上記1. ～7. のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
9. 高分子物質が沸騰n-ヘキサン不溶解分であることを特徴とする上記1. ～8. のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
10. ビニル・シスーポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中に、前記1, 2-ポリブタジエンが短い結晶繊維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維が前記高分子物質の粒子の中に分散していることを特徴とする上記1. ～9. のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
11. 前記1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維が、前記高分子物質の粒子に含有されずに前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中にも分散しており、概マトリックス中に分散している短い結晶繊維の長軸長が0. 2～1, 000 μm の範囲であり、かつ、該高分子物質の粒子中に分散している前記1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維の長軸長が0. 01～0. 5 μm の範囲であることを特徴とする上記11に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。
12. 上記1. 又は2. に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴムを、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ステレンーブタジエン共重合体ゴム、又はこれらの少なくとも2種のブレンドゴムから選ばれたゴム100重量部に対して、10～300重量部配合したことを特徴とするブタジエンゴム組成物。
13. 上記1. ～11. に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム、及び／又は上記13. に記載のブタジエンゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ用ブタジエンゴム組成物。
14. 1, 3-ブタジエンを、炭化水素系溶媒中にて、シスー1, 4重合触媒を用いてシスー1, 4重合させ、次いで、得られた重合反応混合物中に1, 2重合触媒を共存させて、1, 3-ブタジエンを1, 2重合させて、融点が170℃以上の1,

2-ポリブタジエンを生成せしめ、しかる後、得られた重合反応混合物より生成したビニル・シス-ポリブタジエンゴムを分離回収して取得するビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法において、繰返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質を、ビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造系内に添加する工程を含むことを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

15. 前記高分子物質が、ポリイソブレン、融点0°C~150°Cの結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記14.に記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

16. 前記高分子物質の前記製造系内への添加量が、取得されるビニル・シス-ポリブタジエンゴムに対して0.01~50質量%の範囲であることを特徴とする上記14.又は15.に記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

17. 前記高分子物質を前記製造系内に添加する工程が、前記シス-1,4重合を行う工程から、1,2重合終了後の得られた重合反応混合物より生成したビニル・シス-ポリブタジエンゴムを分離回収する工程までの間の任意の時点で、重合反応混合物中に行われることを特徴とする上記14.~16.のいずれかに記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

18. 前記炭化水素系溶媒が、溶解パラメーターが9.0以下の炭化水素系溶媒であることを特徴とする上記14.~17.のいずれかに記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴムの製造方法。

19. 上記14.~18.のいずれかに記載の製造方法で得られたビニル・シス-ポリブタジエンゴムを、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、又はこれらの少なくとも2種のブレンドゴムから選ばれたゴム100質量部に対して、10~300質量部配合したことを特徴とするブタジエンゴム組成物。

20. 上記14. ~18. のいずれかに記載の製造方法で得られたビニル・シスーポリブタジエンゴム、及び／又は上記12、13または19に記載のブタジエンゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ用ブタジエンゴム組成物。

- 5 本発明のビニル・シスーポリブタジエンゴム(以下「VCR」と略す)は、好ましい態様では、1, 2ーポリブタジエンが、融点170℃以上の1, 2ーポリブタジエンであり、この1, 2ーポリブタジエンより融点の低い、繰り返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質(以下「不飽和高分子物質」と略すことがある)が、ポリイソブレン、融点170℃未満の結晶性ポリブタジエン、
10 液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなるものであって、該融点170℃以上の1, 2ーポリブタジエンと、該不飽和高分子物質とが、シスーポリブタジエンゴムのマトリックス中に共存して分散してなる新規なVCRである。

- この本発明に係るVCRでは、非常に強固なポリマー間の相互作用を発現し、
15 優れた補強成分である高融点の1, 2ーポリブタジエンと、ポリイソブレンなどの比較的低融点の不飽和高分子物質とが共存する結果、従来のVCRに比べて、共存する不飽和高分子物質の相溶効果により、高融点の1, 2ーポリブタジエンの、マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムへの分散性が著しく向上され、その結果、優れた補強成分である高融点の1, 2ーポリブタジエンの含
20 有量を増加することが可能となる。

- 上記の如き本発明に係るVCRの特性は、タイヤ製品の製造やその他の用途において強く要望される諸物性を著しく向上させることを可能にする。特に本発明に係るVCRをタイヤ用ブタジエンゴム組成物に用いると、該組成物は、タイヤ製造において、ダイスウェル比(押出し時の配合物の径とダイオリフィス径の
25 比)が小さくて、優れた押し出し加工性、作業性などを示す。また、該組成物の加硫物は、タイヤの主にサイド・トレッド等において求められる優れた耐破壊特

- 性、耐摩耗性、滑り摩擦抵抗性などを示す。更に、耐屈曲亀裂成長性が非常に良好で、且つ高剛性であるので、カーボンやシリカ等の補強材の使用量を低減することができ、タイヤの軽量化による低燃費化を可能にする。従って、本発明に係るVCRをサイド・トレッド等の素材として使用したタイヤは、優れた走行安定性、高速耐久性を示し、且つ低燃費化を可能にする。

図面の簡単な説明

- 図1は不飽和高分子物質の、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維との関連における分散態様の一つ概念図である。
- 10 図2は不飽和高分子物質の、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維との関連における分散態様の他の一つ概念図である。
- 図3は不飽和高分子物質の、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維との関連における分散態様の更に他の一つ概念図である。
- 図4は不飽和高分子物質の、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維との関連における分散態様のなお更に他の一つ概念図である。
- 15 図5は比較例1で得られたビニル・シス-ポリブタジエンゴムの微細構造を示す電子顕微鏡で見た図である。
- 図6は実施例1で得られたビニル・シス-ポリブタジエンゴムの微細構造を示す電子顕微鏡で見た図である。
- 20 図7は実施例3で得られたビニル・シス-ポリブタジエンゴムの微細構造を示す電子顕微鏡で見た図である。
- 図8は実施例4で得られたビニル・シス-ポリブタジエンゴムの微細構造を示す電子顕微鏡で見た図である。
- 25 なお、図中の符号1はマトリックス、2は融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維、3は不飽和高分子物質の微粒子である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のVCRは、一般に次のような構成となっている。即ち、一般に、(1)融点 170°C 以上である1,2-ポリブタジエンが1~50質量部、(2)シス-ポリブタジエンゴム100質量部、及び(3)上記(1)と(2)の総量に対して0.01~50質量%の不飽和高分子物質からなっている。また、一般に、(1)成分の融点 170°C 以上である1,2-ポリブタジエンは、平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であるところの結晶繊維を形成している。

上記(1)成分の1,2-ポリブタジエンの結晶繊維としては、平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、また、アスペクト比が10以下、好ましくは、8以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上、好ましくは、15以上の短繊維状であり、かつ、融点が 170°C 以上、好ましくは、 $190\sim 220^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

上記(2)成分のシス-ポリブタジエンゴムとしては、下記の特性を有することが望ましい。即ち、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C 、以下「ML」と略す)が好ましくは10~50、好ましくは10~40のものとす。そうすることにより、配合時の作業性が向上し、また、上記(1)成分の(2)成分への分散性が向上するなどの効果が得られる。また、(2)成分のシス-ポリブタジエンゴムは、次の特性を有することが望ましい。即ち、トルエン溶液粘度(センチポイズ/ 25°C 、以下「 η 」(固相粘度)が1.0~5.0、好ましくは1.0~4.0であることが望ましい。また、1,4-シス構造含有率が80質量%以上、好ましくは90質量%以上であり、実質的にゲル分を含有しないことが望ましい。ここで、実質的にゲル分を含有しないとは、トルエン不溶解分が0.5質量%以下であることを意味する。

上記のシス-1,4重合によって得られたポリブタジエンゴムの末端及び/又は主鎖を変性してもよい。変性剤として、少なくともアミノ基とアルコキシ基とを

含有する有機珪素化合物、アルコキシ基を含有する有機珪素化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ハロゲン系化合物、ヘテロ三員環化合物などを用いることができる。変性剤の使用量は、生成したポリブタジエン(ポリブタジエンゴム)100gに対して0.01~150ミリモル、変性剤の使用量が少ないと、

- 5 変性効果が現れにくい。また、使用量が多すぎると、ポリブタジエン中に未反応変性剤が残存しやすくなり、その除去に手間がかかるので、好ましくない。なお、変性物のムーニー粘度が変性前と比較して1以上増加していることが好ましい。反応を促進するために、有機過酸化物を添加することができる。上記の方法により得られる変性ポリブタジエンは、その繰返し単位の80質量%以上がシス
- 10 1,4構造を持ち、ムーニー粘度(ML₁₊₄, 100°C)が20~80の範囲にあり、ゲルパーミエーション法による重量平均分子量が200,000~1,000,000の範囲にあることが望ましい。また、マイクロ構造中のビニル構造含有量が15質量%以下であることが好ましい。

- ここで、トルエン不溶解分は、試料ゴム10gと400mlのトルエンを三角フラスコに入れてRT(25°C)にて完全溶解させ、その後200メッシュの金網を設置した濾過器を用い上記溶液を濾過し、濾過後に金網に付着したゲル分を言い、上記割合はゲルが付着した金網を真空乾燥し付着量を測定し、試料ゴムに対する百分率で計測した値を指す。
- 15

- また、 $[\eta]$ (固有粘度)は試料ゴム0.1gと100mlのトルエンを三角フラスコに入れ、30°Cで完全溶解させ、その後30°Cにコントロールされた恒温水槽中で、キャノンフエンスケ動粘度計に10mlの上記溶液を入れ、溶液の落下時間(T)を測定し、下記式により求めた値を $[\eta]$ とする。
- 20

$$\eta_{sp} = T/T_0 - 1 \quad (T_0: \text{トルエンだけの落下時間})$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

- 25 (η_{sp} : 比粘度、 k' : ハギンズ定数(0.37)、C: 試料濃度(g/ml))

- 上記(1)成分の1,2-ポリブタジエン結晶繊維と(2)成分のシス-ポリブタジエンゴムの割合は、上記のとおり(2)成分のシス-ポリブタジエンゴム100質量部に対して(1)成分の1,2-ポリブタジエン結晶繊維が1~50質量部、好ましくは、1~30質量部であることが望ましい。上記範囲内であると、50質量部を超えて多量の場合、シス-ポリブタジエンゴム中の1,2-ポリブタジエン結晶繊維の短繊維結晶が大きくなりやすく、その分散性が悪くなることや、1質量部未満の少量の場合、短繊維結晶による補強性が低下することを回避でき、したがって、特長となる弾性率・耐屈曲亀裂成長性・酸化劣化性等が発現し難く、また加工性が悪化するなどの問題が起こりにくいため好ましい。また、(3)成分の不飽和高分子物質の割合は、上記のとおりVCRの0.01~50質量%、好ましくは0.01~30質量%であることが望ましい。上記範囲内であることは、上記(1)成分の1,2-ポリブタジエン結晶繊維の凝集による分散性低下抑制、それに伴うVCRの諸物性の低下抑制などの点で好ましい。

- また、(1)成分の融点が170℃以上である1,2-ポリブタジエンと(3)成分の不飽和高分子物質との割合は、上記のとおり(1)成分100質量部に対して(3)成分0.02~100質量部、好ましくは0.05~80質量部であることが望ましく、また、(1)成分と(3)成分の合計量が、上記のとおりマトリックス成分である(2)成分のシス-ポリブタジエンゴム100質量部に対して1.01~100質量部、好ましくは1.03~90質量部であることが望ましい。

- 以下に、本発明のVCRの製造方法について詳細に説明する。

- 本発明のVCRの製造においては、一般に炭化水素系溶媒を用いて1,3-ブタジエンの重合を行う。この炭化水素系溶媒としては、溶解度パラメーター(以下「SP値」と略す)が9.0以下である炭化水素系溶媒が好ましく、更に好ましくは8.4以下の炭化水素系溶媒である。溶解度パラメーターが9.0以下である炭化水素系溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素であるn-ヘキサン(SP値:7.2)、n-ペンタン(SP値:7.0)、n-オクタン(SP値:7.5)、シク

ロヘキサン(SP値:8.1)、n-ブタン(SP値:6.6)等が挙げられる。中でも、シクロヘキサンなどが好ましい。

これらの溶媒のSP値は、ゴム工業便覧(第四版、社団法人:日本ゴム協会、平成6年1月20日発行;721頁)などの文献で公知である。

- 5 SP値が9.0よりも小さい溶媒を使用することで、シス-ポリブタジエンゴム中への1,2-ポリブタジエン結晶繊維の短繊維結晶の分散状態が本発明で期待する如く形成され、優れたダイスウェル特性や高引張応力、引張強さ、高屈曲亀裂成長性能を発現するので好ましい。

- まず、1,3-ブタジエンと前記溶媒とを混合し、次いで、得られた溶液中の水
10 分の濃度を調節する。水分は、該溶液中の、後記シス-1,4重合触媒として用いられる有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1~1.0モル、特に好ましくは0.2~1.0モルの範囲である。この範囲では充分な触媒活性得られて好適なシス-1,4構造含有率や分子量が得られつつ、重合時のゲルの発生を抑制できることにより重合槽などへのゲルの付着を防ぐことができ、
15 連続重合時間を延ばすことができるので好ましい。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法(特開平4-85304号公報)も有効である。

- 水分の濃度を調節して得られた溶液には、シス-1,4重合触媒の一つとして、有機アルミニウムクロライドを添加する。有機アルミニウムクロライドとしては、
20 一般式 AlR_nX_{3-n} で表される化合物が好ましく用いられ、その具体例としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライドなどを好適に挙げるができる。有機アルミニウムクロライドの使用量の
25 としては、1,3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上が好ましく、0.5~50ミリモルがより好ましい。

- 次いで、有機アルミニウムクロライドを添加した混合溶液に、シスー１，４重合触媒の他の一つとして、可溶性コバルト化合物を添加して、１，３－ブタジエンをシスー１，４重合させる。可溶性コバルト化合物としては、用いる炭化水素系溶媒又は液体１，３－ブタジエンに可溶なものであるか、又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトのβージケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトのβーケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は、１，３－ブタジエンの１モル当たり0.001ミリモル以上が好ましく、0.005ミリモル以上であることがより好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する有機アルミニウムクロライドのモル比(Al/Co)は10以上であり、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物、ネオジウムの有機カルボン酸塩、ネオジウムの有機錯塩を使用することも可能である。
- シスー１，４重合の温度は、一般に0℃を超える温度～100℃、好ましくは10～100℃、更に好ましくは20～100℃までの温度範囲である。重合時間(平均滞留時間)は、10分～2時間の範囲が好ましい。シスー１，４重合後のポリマー濃度が5～26質量%となるようにシスー１，４重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。
- 本発明のVCRの製造では、シスー１，４重合時に、公知の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン(１，２－ブタジエン)などの非共

役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテンー1などの α -オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために、公知のゲル化防止剤を使用することができる。また、重合生成物のシスー1, 4構造含有率は一般に80質量%以上、好ましくは90質量%以上で、ML10~50、好まし

- 5 くは10~40であり、実質的にゲル分を含有しないようにする。

そして、前記の如くして得られたシスー1, 4重合反応混合物に、1, 2重合触媒として、一般式 AlR_3 で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記の可溶性コバルト化合物を添加して、1, 3-ブタジエンを1, 2重合させて、VCRを製造する。この際、該重合反応混合物に1, 3-ブタジエンを添加
10 してもよいし、添加せずに未反応の1, 3-ブタジエンを反応させてもよい。一般式 AlR_3 で表せる有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は、1, 3-ブタジエン1モル当たり0. 1ミリモル以上、特に0. 5~50
15 ミリモル以上である。二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0. 01~10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替として公知のインチョシア

ン酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

1, 2重合の温度は、一般に0~100℃、好ましくは10~100℃、更に好まし
20 くは20~100℃の温度範囲である。1, 2重合を行う際の重合系には、前記のシスー1, 4重合反応混合物100質量部当たり1~50質量部、好ましくは1~20質量部の1, 3-ブタジエンを添加することで、1, 2重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間(平均滞留時間)は、10分~2時間の範囲が好ましい。1, 2重合後のポリマー濃度が9~29質量%とな
25 るように1, 2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて重合溶液を攪拌混合して行う。

1, 2重合に用いる重合槽としては、1, 2重合中に更に高粘度となりポリマーが付着しやすいので、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

- 本発明のVCRの製造においては、前記のようにスー1, 4重合、次いで、
- 5 2重合を行ってVCRを製造するに当たり、融点の低い繰り返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質を、VCRの製造系内に添加する工程を含む。VCR製造後、たとえば配合時に添加しても本発明の効果は得られない。この不飽和高分子物質の製造系内への添加は、前記スー1, 4重合を行う際から、前記1, 2重合を行う際までの間の任意の時点で重合反応混合物中に添加することが好ましく、1, 2重合を行うときがより好ましい。

上記不飽和高分子物質としては、ポリイソブレン、融点170°C未満の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、酸素結合を含有する高分子化合物、及びこれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

- ポリイソブレンとしては、通常の合成ポリイソブレン(シス構造90質量%以上のスー1, 4-ポリイソブレン等)、液状ポリイソブレン、トランス-ポリイソブレン等が挙げられる。

融点170°C未満の結晶性ポリブタジエンは、好ましくは融点0°C~150°Cの結晶性ポリブタジエンであり、たとえば、低融点1, 2-ポリブタジエン、トランス-ポリブタジエン等が挙げられる。

- 20 液状ポリブタジエンとしては、固有粘度 $[\eta] = 1$ 以下の極低分子のポリブタジエン等があげられる。

酸素結合を含有する高分子化合物としては、エーテル基、エポキシ基、カルボキシ基、エステル基、水酸基、カルボニル基を含有する化合物であることが好ましい。具体的化合物として、例えばフェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリ

25 ウレタン、ポリエチレングリコール、エポキシ化ポリブタジエン、ポリエステル、エポキシ化ステレンブタジエン共重合体、ポリアリールエーテル、アリールエーテル

コポリマーなどが挙げられる。酸素結合を含有する高分子化合物を重合系に添加することにより、ビニル・シスポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスポリブタジエンと1,2-ポリブタジエン結晶繊維の界面親和性が変化し、結果として1,2-ポリブタジエン結晶繊維の繊維結晶の単分散化及びビニル・シ

- 5 スポリブタジエンゴムの諸物性の向上に効果がある。

また、これらの誘導体としては、たとえば、イソプレン・イソブチレン共重合体、イソプレン・スチレン共重合体、スチレン・イソブチレン・スチレンブロック共重合体、液状エポキシ化ポリブタジエン、液状カルボキシル変性ポリブタジエン等及びこれら誘導体の水添物等が挙げられる。

- 10 上記各不飽和高分子物質の中でも、イソプレン、スチレン・イソブチレン・スチレンブロック共重合体、融点70℃～110℃の1, 2-ポリブタジエンが好ましく用いられる。また、上記各不飽和高分子物質は、単独で用いることも、2種以上を混合して用いることもできる。

上記のような不飽和高分子物質を添加すると、前記のとおり、得られるVCRに

- 15 おいて、不飽和高分子物質の相溶効果により、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの、マトリックス成分のシスポリブタジエンゴム中への分散性が著しく向上され、その結果得られるVCRの特性が優れたものとなる。

不飽和高分子物質の添加量は、取得されるビニル・シスポリブタジエンゴムに対して0.01～50質量%の範囲であることが好ましく、0.01～30質

- 20 量%の範囲であることが更に好ましい。また、いずれの時点での添加でも、添加後10分～3時間攪拌することが好ましく、更に好ましくは10分～30分間攪拌することである。尚、酸素結合を含有する高分子化合物の場合、添加量は、得られたビニル・シスポリブタジエンゴムに対して好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.01～10質量%の範囲である。その場合の添加方法は特に限
- 25 定するものでなく、ビニル・シスポリブタジエンゴスを製造するシス1, 4重合時あるいは1, 2重合時、及び／または、ビニル・シスポリブタジエンゴムの重合終

了時でも良い。好ましくは、1、2重合時の添加である。添加後、好ましくは、10分～3時間攪拌する。好ましくは、10分～30分である。

上記不飽和高分子物質に加え、酸素結合を含有する有機化合物を添加することも好ましい。酸素結合を含有する有機化合物としては、エーテル基、エポキ

- 5 シ基、カルボキシ基、エステル基、水酸基、カルボニル基を含有する化合物であることが好ましく、たとえば、酸無水物、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂肪族エーテル・芳香族エーテル、脂肪族カルボン酸・芳香族カルボン酸・不飽和カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステル・芳香族カルボン酸エステル・不飽和カルボン酸エステル等があげられる。添加量は、得られたビニル・シ
- 10 スポリブタジエンゴムに対して好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.01～10質量%の範囲である。その場合の添加方法は特に限定するものでなく、ビニル・シスポリブタジエンゴムを製造するシス1、4重合時あるいは1、2重合時、及び／または、ビニル・シスポリブタジエンゴムの重合終了時でも良い。好ましくは、1、2重合時の添加である。添加後、好ましくは、10分～3時間攪拌す
- 15 る。好ましくは、10分～30分である。

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としては、フェノール系の2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、リン系のトリノニルフェニルフォスファイト(TNP)、硫黄系の4、6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、ジラウリル

- 20 ー3、3'-チオジプロピオネート(TPL)などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせる用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100質量部に対して0.001～5質量部である。次に、重合停止剤を重合系に加えて重合反応を停止させる。その方法としては、例えば、重合反応終了後、重合反応混合物を重合停止槽に供給し、この重合反応混合物にメタノール、エタノールなどのアルコール、
- 25 水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合反応混合物に導入する方法などの、

それ自体公知の方法が挙げられる。次いで、通常の方法に従い生成したVCRを分離回収し、洗浄、乾燥して目的のVCRを取得する。

- このようにして取得される本発明のVCRは、一般に、その各成分比率、即ち融点が170℃以上である1,2-ポリブタジエン、シス-ポリブタジエンゴム、及び不飽和高分子物質の比率が前記のとおりであり、また、シス-ポリブタジエンゴムのミクロ構造は、80質量%以上がシス-1, 4-ポリブタジエンであり、その残余がトランス-1, 4-ポリブタジエン及びビニル-1, 2-ポリブタジエンである。そして、このシス-ポリブタジエンゴムと不飽和高分子物質は、それぞれ単独(すなわち未反応状態)では、沸騰n-ヘキサン可溶分であり、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエン及びそれに不飽和高分子物質が物理的/化学的に吸着したものは、沸騰n-ヘキサン不溶分(以下「H. I」と略す)である。この融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンは、一般に融点が170~220℃であり、前記のような短繊維状の結晶繊維である。また、シス-ポリブタジエンゴムのMLは、前記のように10~50、好ましくは20~40である。
- また、本発明のVCRは、前記のとおり、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンと不飽和高分子物質とが、シス-ポリブタジエンゴムのマトリックス中に均一に分散されてなるものである。
- 本発明のVCRにおいては、一般に、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンは前記のとおり結晶繊維として分散されている。また、不飽和高分子物質は、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維との関連において、種々の態様で分散され得る。この分散態様として、図1に概念的に示すように、マトリックス1中に、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維2と、不飽和高分子物質の微粒子3とが、それぞれ別個に分散されている態様、図2に概念的に示すように、マトリックス1中に、不飽和高分子物質の微粒子3が1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維2に付着した状態で分散されている態様、図3に概念的に示すように、マトリックス1中に、1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維

維2が不飽和高分子物質の微粒子3に付着した状態で分散されている態様、
図4に概念的に示すように、マトリックス1中に、不飽和高分子物質の微粒子3
中に1、2-ポリブタジエンの結晶繊維2が包含、分散された状態で分散されて
いる態様などが挙げられ、図1～4に示す分散態様の2種又はそれ以上が混在
5 している態様もあり得る。図1～4中、1はマトリックス、2は融点が170℃以上
の1、2-ポリブタジエンの結晶繊維、3は不飽和高分子物質の微粒子を表す。

上記本発明のVCRの製造方法においては、生成したVCRを分離取得した残
余の、未反応の1、3-ブタジエン、炭化水素系溶媒及び二硫化炭素などを含
有する重合反応混合物母液から、通常、蒸留により1、3-ブタジエン、炭化水
10 素系溶媒を分離し、また、二硫化炭素の吸着分離処理、あるいは二硫化炭素
付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に
含有しない1、3-ブタジエンと炭化水素系溶媒とを回収する。また、上記重合
反応混合物母液から、蒸留によって3成分を回収して、この蒸留物から上記の
吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除
15 去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない1、3-ブタジエンと
炭化水素系溶媒とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫
化炭素と炭化水素系溶媒とは新たに補充した1、3-ブタジエンを混合して再
使用することができる。

尚、本発明のVCRにおける沸騰n-ヘキサン可溶分のポリスチレン換算質量
20 平均分子量は、単分散繊維結晶化が容易に行えるため、好ましくは30万～8
0万であり、より好ましくは30万～60万である。また、VCRの沸騰n-ヘキサ
ン可溶分のトルエン溶液粘度(T-CP)とムーニー粘度(ML)の関係T-CP/
MLが1以上であることが好ましく、より好ましくは1～4である。

上記VCRの製造方法によれば、触媒成分の操作性に優れ、高い触媒効率で
25 工業的に有利に本発明のVCRを連続的に長時間製造することができる。特に、

重合槽内の内壁や攪拌翼、その他攪拌が緩慢な部分に付着することもなく、高い転化率で工業的に有利に連続製造できる。

本発明のVCRは、単独で、又は他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ用として
5 有用であり、タイヤ部材としては特に限定されずサイドウォール、又は、トレッド、スティフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカス、タイヤコードコーティング、ベーストレッドなどとして、タイヤの種類としては特に限定されず高硬度タイヤ、乗用車タイヤ、バスやトラックなどの大型車両タイヤ、フォークリフトタイヤ、
10 パン・ライトトラックタイヤ、SUV(4X4用)タイヤ、モーターサイクルタイヤ、スタッドレスタイヤ、ラジアルタイヤなどに、その他、ホース、ベルト、ゴルフボール、靴底、接着剤、防振ゴム、防音材、その他ポリマー系複合材、その他の各種工業用品等の機械的特性及び耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

15 本発明のVCRに前記の配合剤を加えて混練した組成物は、従来の方法で得られた従来のVCRに比較してダイスウェル比が指数換算で20以下に低下(値が低下すると優れる)し、押出加工性に優れている。

また、本発明のVCR組成物(配合物)を加硫すると硬度や引張応力が向上する。特に100%引張応力の向上が著しく、前記従来の方法で得られた従来のV
20 CRに比較して指数換算で40前後増加(値が増加すると優れる)し、補強効果が大幅に改善される。更に屈曲亀裂成長が著しく改善され、指数換算で30前後増加(値が増加すると優れる)し、屈曲亀裂を抑制する効果を発現する。また、ランフラットタイヤ等で要求される耐熱物性としては酸素等のガス透過性が、同様に従来の方法で得られた従来のVCRに比較して指数換算で5前後低下(値
25 が低下すると優れる)し、酸化劣化に伴う発熱を抑制する効果を示す。

- そして、上記の諸物性の発現には、VCR中に分散した1,2-ポリブタジエン結晶繊維は、シス-ポリブタジエンゴム(以下「BR」と略す)のマトリックス中に微細な結晶として単分散化した形態で部分的に分散し、凝集構造を有する大きな1,2-ポリブタジエン結晶繊維と共存していることが好ましい。即ち、BRマトリックス中の単分散化1,2-ポリブタジエン結晶繊維は、平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、また、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であり、且つ、融点が 170°C 以上であることが好ましい。また、上記融点が 170°C 以上の1,2-ポリブタジエン結晶繊維に加えて、上記不飽和高分子物質がBRマトリックス中に分散していることが好ましい。この不飽和高分子物質は、BRマトリックス中に、1,2-ポリブタジエン結晶繊維と高い親和性を持ち、該結晶繊維近傍に物理的、化学的に吸着した状態で分散されていること(図2~4の分散態様)が好ましい。上記のように、融点が 170°C 以上の1,2-ポリブタジエン結晶繊維と不飽和高分子物質とが共存してBRマトリックス中に分散されることによって、上記の諸物性が優れたものとなり、好ましい。

本発明に係るVCRを他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合したゴム組成物について詳記する。このゴム組成物は、本発明のVCRを、天然ゴム、合成ゴム若しくはこれらの任意の割合のブレンドゴム100質量部に対して、10~300質量部配合したもの、好ましくは50~200質量部配合したものが適当である。上記合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムなどが好ましく挙げられる。また、上記VCR及び／又はそれを配合したブタジエンゴム組成物を用いてタイヤ用ブタジエンゴム組成物を好適に製造できる。

本発明のゴム組成物は、前記各成分を通常行われているパンバリー、オーブンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得ることができる。

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、

- 5 酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール

- 10 系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

充填剤としては、無水珪酸、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、硫化鉄、酸化鉄、ペントナイト、亜鉛華、珪藻土、白土、クレイ、アルミナ、酸化チタン、シリカ、カーボンブラック等の無機充填材が挙げられ、また、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

- 15 上記プロセスオイルとしては、アロマトニック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

実施例

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。

- 20 実施例 1

窒素ガスで置換した内容30Lの攪拌機付ステンレス製反応槽中に、脱水シクロヘキサン18kgに1,3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4mmol、ジエチルアルミニウムクロライド84mmol及び1,5-シクロオクタジエン70mmolを混入、25℃で30分間攪拌し、シス重合を行った。得られたポリマーのMLは33、 T_{cp} は59、ミクロ構造は1,2構造0.9質量%、トランス-1,4構造0.9質量%、シス-1,4構造98.2質量%であった。シス重合

- 後、得られた重合生成液に、ポリイソブレン (iR) (ML=87、シス-1, 4構造98質量%) からなる不飽和高分子物質を5質量%(得られるビニル・シスーポリブタジエンゴムに対する百分率) 加え、25℃で1時間撹拌を行った。その後直ちに重合液にトリエチルアルミニウム90mmol 及び二硫化炭素50mmol を加え、
- 5 25℃で更に60分間撹拌し、1,2重合を行った。重合終了後、重合生成液を4,6-ビス(オクチルチオメチル)ーOークレゾール1質量%を含むメタノール18Lに加えて、ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空乾燥した。この様にして得られたビニル・シスーポリブタジエンゴムの収率は80%であった。その後、このビニル・シスーポリブタジ
- 10 エンゴムを沸騰nーヘキサンで処理、不溶分と可溶分を分離乾燥した。得られた沸騰nーヘキサン可溶分ポリマーの ML は31、T-cp は57で T-cp/ML の関係は約1.8、ミクロ構造はビニルー1,2構造1.0質量%、トランスー1,4構造0.9質量%、シスー1,4構造98.1質量%であった。また、ポリスチレン換算質量平均分子量は 42×10^4 、 $[\eta]$ は1.7であった。ビニル・シスーポリブタジエンゴムに
- 15 含まれる短軸長 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の短分散繊維結晶の数は $400 \mu\text{m}^2$ あたり100個以上で、アスペクト比は10以下、融点は202℃であった。

このようにして得られたVCRゴムを下記および表1に記載のごとく配合して物性評価に供した。

20 評価項目と実施条件

混練方法

下記手順に準じて混練する。

[一次配合]

混練装置: バンパリーミキサー(容量1.7L)

25 回転数: 77rpm

スタート温度: 90℃

混練手順:

0分;VCR/NR(天然ゴム)投入

0分;フィラー投入

3分;ラムを上げて掃除(15秒)

5 5分;ダンブ

ダンブ物は引き続き10インチロールにて1分間巻き付け、3回丸め通し後、シート出した。コンパウンドは2時間以上冷却後、次の手順に準じて二次配合を行った。

[二次配合]

10 前記一次配合終了後、下記手順に準じて二次配合を行った。

混練装置:10インチロール

ロール温度:40~50℃

ロール間隙:2mm

混練手順:

15 (1) 0分;ダンブ物の巻き付け及び硫黄・加硫促進剤の投入

(2) 2分;切り返し

(3) 3分;三角取り・丸め通し後、シート出し

加硫時間

測定装置;JSRキュラストメーター2F型

20 測定温度;150℃

測定時間; $t_{90} \times 2, \times 3$ を加硫時間とした。

加硫条件

加硫装置;プレス加硫

加硫温度:150℃

25 [素ゴム物性評価]

ミクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740 cm^{-1} 、トランス967 cm^{-1} 、ビニル910 cm^{-1} の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

ムーニー粘度(ML_{1+4})は、JIS K6300に準拠して測定した。

- トルエン溶液粘度(η_{sp})は、ポリマー2. 28gをトルエン50mlに溶解した後、
5 標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフェンスケ粘度計 No. 400を使用して、25℃で測定した。

M_{100} : 加硫ゴムの試料サンプルが伸び率100%を示したときの引張り応力

JIS K6301に準じて測定した値

T_B : 加硫ゴムの試料サンプルの破断時の引張り強さ

- 10 JIS K6301に準じて測定した値

1,2-ポリブタジエン結晶繊維の融点は、示差走査熱量計(DSC)の吸熱曲線のピークポイントにより決定した。

[配合物物性]

ダイスウェル

- 15 測定装置: モンサント社製加工性測定装置(MPT)

ダイ形状: 円形

L/D : 1, 10 ($D=1.5\text{mm}$)

測定温度: 100℃

せん断速度: 100 sec^{-1}

- 20 [加硫物物性]

硬度、反撥弾性及び引張強度は、JIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

動的粘弾性の $\tan \delta$ は、レオメトリックス社製 RSA2 を用いて、温度 70℃、周波数 10Hz、動歪 2%の条件で測定した。

発熱特性およびPS(永久歪)はグッドリッチフレクソメーターを用い、ASTM D623に従い、歪み 0.175 インチ、荷重55ポンド、100℃ 25分の条件で測定した。

- 5 圧縮永久歪は上島製作所製の圧縮永久歪測定器を用いて、JIS K6301又はASTM D395に従い、温度70℃で22時間の条件で圧縮し、永久歪を測定した。

屈曲亀裂成長性は上島製作所製の亀裂試験機を用いて、ASTM D813に従い、試験片の亀裂が15mm以上の長さに成長するまでの屈曲回数を測定した。

- 10 ガス透過性は JISK7126に規定されている測定法に従って測定した。

動的粘弾性の $\tan \delta$ は、レオメトリックス社製 RSA 2 を用いて、温度 70℃、周波数 10Hz、動歪 2%の条件で測定した。

表1

	ゴム・薬品	配合量(phr)
一次配合	VCR/NR	60/40
	HAFカーボン	50
	プロセスオイル	10
	亜鉛華1号	5
	ステアリン酸	2
	老化防止剤 AS	1
二次配合	加硫促進剤 CZ	1
	硫黄	1.5
Total		170.5

15

実施例2

添加する不飽和高分子物質(添加剤)を表2に示すようにしたこと以外は、実施例1と同様にしてビニル・シスーポリブタジエンゴムを得た。

比較例1～4

- 不飽和高分子物質(添加剤)を添加しなかったこと、あるいは不飽和高分子物質を重合時に添加せず、VCRゴム合成後の配合時に添加した(不飽和
- 5 高分子物質添加量はVCRに対して不飽和高分子物質10質量%となるような量とした)こと以外は、実施例1と同様にして合成・配合を行った。

- 表2にビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物の素ゴムデータを示した。表中、単分散繊維結晶数は、観察して短軸長 0.2μ 以下の結晶を単分散SPB
- 10 繊維結晶とし、 $400\mu\text{m}^2$ あたりの数を指標とした。

- 尚、比較例1における高融点SPBのマイクロ構造はビニルー1,2構造98.8質量%、トランスー1,4構造0.6質量%、シスー1,4構造0.6質量%、沸騰 n -ヘキサン可溶分である(A)マトリックスBRと沸騰 n -ヘキサン不溶分である(B)高融点SPBとの比(A/B)は88/12であった。また比較例1において沸騰 n -
- 15 キサン不溶分ポリマーの η_{sp}/c は1.5であった。(η_{sp}/c : 1,2-ポリブタジエン結晶繊維の分子量の尺度、測定温度は135℃、使用溶媒はオルトジクロルベンゼン)

表中、IRはIR2200(JSR(株)製ポリイソブレン)、1,2-PBはRB820(JSR(株)製1,2-ポリブタジエン)である。

表2

	高分子物質	高分子物質		単分散SPB	単分散SPB	単分散SPB		結晶繊維長軸径	結晶繊維長軸径
	種類(融点)	添加時期(添加量 wt%)	重合溶媒(sp 値)	繊維結晶数(個/400 μm^2)	アスペクト比	形態	H. I (wt%)	マトリックス中 (μm)	高分子物質中 (μm)
実施例 1	IR	重合時 (10)	ジロヘキサン (8.1)	100 以上	10 以下	粒子状	22.4	0.2~0.5	0.1 以下
実施例 2	1,2-PB (90°C)	重合時 (10)	ジロヘキサン (8.1)	20	10 以下	繊維状と粒子状	22.3	0.5~1	0.1 以下
比較例 1	-	-	ジロヘキサン (8.1)	4	20 以上	繊維状	12.1	1 以上	なし
比較例 2	IR	配合時 (10)	ジロヘキサン (8.1)	4	20 以上	繊維状	12.3	1 以上	0.5 以上

実施例3~12・比較例3~5

添加する高分子物質や溶媒を表3に示すようにしたこと以外は、実施例1と同

- 5 様にしてビニル・シスーポリブタジエンゴムを得た。

表中、IR は IR2200 (JSR(株)製ポリイソブレン)、液状 PB はハイカー

CTBN1300×8 (宇部興産(株)製、分子量 3,500 の液状ポリブタジエン)、エポキシ化PBはエポリード PB3600 (ダイセル化学工業(株)製、粘度:45°C-33 パスカルの秒のエポキシ化ポリブタジエン)、アリルエーテルポリマーはマリアリム

- 10 AWS-0851 (日本油脂(株)製、粘度:100°C-400 ストークス)である。

表3

	高分子物質		重合溶媒 (sp 値)	単分散 SPB	
	種類 (融点)	添加時期 (添加量 wt%)		繊維結晶数 (個/400 μm^2)	7スベ' 外比
実施例 3	IR	重合時 (5)	シクロヘキサン (8.1)	100 以上	10 以下
実施例 4	液状 PB	重合時 (1)	シクロヘキサン (8.1)	29	10 以下
実施例 5	イソ' キ化 P B	重合時 (0.5)	シクロヘキサン (8.1)	100 以上	7
実施例 6	イソ' キ化 P B	重合時 (0.5)	シクロヘキサン/ヘ' ソ' セ' ソ =80/20 (8.3)	60 以上	7
実施例 7	イソ' キ化 P B	重合時 (0.5)	シクロヘキサン/ヘ' ソ' セ' ソ =60/40 (8.5)	30 以上	9
実施例 8	アリルエーテルコホ' リマー	重合時 (1)	シクロヘキサン (8.1)	16	8
実施例 9	イソ' キ化 P B	重合時 (1)	n-ヘキサン (7.2)	20	10
実施例 10	イソ' キ化 P B	重合時 (5)	シクロヘキサン (8.1)	29	9
実施例 11	イソ' キ化 P B	重合時 (0.5)	シクロヘキサン/ n-ヘキサ ン=50/50 (7.7)	100 以上	10 以下
実施例 12	アリルエーテルコホ' リマー	重合時 (0.5)	シクロヘキサン/ n-ヘキサ ン=50/50 (7.7)	20 以上	8 以下
比較例 3	-	-	シクロヘキサン/ヘ' ソ' セ' ソ =80/20 (8.3)	8	11
比較例 4	-	-	シクロヘキサン (8.1)	4	13
比較例 5	-	-	シクロヘキサン/ n-ヘキサ ン=50/50 (7.7)	2	12

以下にビニル・シスーポリブタジエンゴム組成物の配合物及び加硫物データを示した。但し、実施例8~12、比較例4・5については、一次配合時に

- 5 VCR/NR=100/0、即ち NR(天然ゴム)を加えずに配合した。

100 sec⁻¹、ガス透過性、発熱特性、PS、圧縮永久歪、tan δ は指数が少ないほうが優れている。

硬度、M100、TB、EB、TR、ランボートン摩耗、屈曲亀裂成長、反撥弾性は指数が大きいほうが優れている。

表4

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
配合物物性(指数)						
ダイスウェル	L/D=1	L/D=1	L/D=1	L/D=1	L/D=1	L/D=1
100 sec ⁻¹	70	72	76	85	100	99
加硫物物性(指数)						
硬度	106	107	104	106	100	100
M100	140	139	138	136	100	101
TB	107	107	104	107	100	100
EB	102	100	101	100	100	100
TR	103	103	104	103	100	101
ランボーン摩耗 (スリップ率 20%)	112	109	108	100	100	99
屈曲亀裂成長	135	130	136	131	100	104
ガス透過性・N ₂	95	95	95	95	100	100
ガス透過性・O ₂	93	92	93	92	100	100
反撥弾性	105	104	105	103	100	101
発熱特性	87	88	88	89	100	96
PS	82	83	83	84	100	96
圧縮永久歪	89	88	88	89	100	98
tan δ	86	85	83	84	100	98

表5

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3
配合物物性(指数)				
ダイスウエル	L/D=1	L/D=1	L/D=1	L/D=1
100 sec ⁻¹	77	78	80	100
加硫物物性(指数)				
硬度	104	104	104	100
M100	141	140	140	100
TB	107	107	106	100
EB	102	102	102	100
TR	103	103	102	100
ランボーン摩耗 (スリップ率 20%)	112	112	109	100
屈曲亀裂成長	143	139	139	100
ガス透過性・N ₂	95	95	95	100
ガス透過性・O ₂	93	93	93	100
反撥弾性	105	105	104	100
発熱特性	88	89	91	95
PS	82	81	83	94
圧縮永久歪	88	89	89	96
tan δ	86	87	86	93

表6

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 4
配合物物性(指数)				
ダイスウェル	L/D=1	L/D=1	L/D=1	L/D=1
100 sec ⁻¹	73	71	75	100
加硫物物性(指数)				
硬度	107	107	106	100
M100	138	139	140	100
TB	107	107	107	100
EB	102	100	100	100
TR	104	103	103	100
ランボーン摩耗 (スリップ率 20%)	105	106	106	100
屈曲亀裂成長	135	129	132	100
ガス透過性・N ₂	95	95	96	100
ガス透過性・O ₂	93	92	94	100
反撥弾性	103	104	105	100
発熱特性	90	91	89	100
PS	82	83	82	100
圧縮永久歪	86	87	87	100
tan δ	86	83	84	100

表7

	実施例 11	実施例 12	比較例 5
配合物物性(指数)			
ダイスウェル	L/D=1	L/D=1	L/D=1
100 sec ⁻¹	70	73	100
加硫物物性(指数)			
硬度	107	107	100
M100	141	138	100
TB	109	107	100
EB	101	102	100
TR	104	104	100
ランボーン摩耗 (スリップ率 20%)	109	111	100
屈曲亀裂成長	133	135	100
ガス透過性・N ₂	95	95	100
ガス透過性・O ₂	93	93	100
反撥弾性	108	107	100
発熱特性	86	86	100
PS	79	78	100
圧縮永久歪	85	87	100
tan δ	80	78	100

図5～8は、実際に得られたビニル・シスーポリブタジエンゴムの微細構造を

示す電子顕微鏡で見た図である。図5は、比較例1のものであり、融点が17

- 5 0℃以上の1, 2-ポリブタジエンがヒゲ状の結晶となり、マトリックス中に凝集を形成していることがわかる。図6は実施例3、図7は実施例2、図8は実施例4に相当するものであり、それぞれ、図5と比べるとヒゲ状の結晶が形成する凝集が小さく、良好に分散していることがわかる。

請 求 の 範 囲

1.

- 1, 2-ポリブタジエンと、該1, 2-ポリブタジエンより融点の低い、繰り返し
5 単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質とを含有する
ビニル・シス-ポリブタジエンゴムであって、ビニル・シス-ポリブタジエンゴム
のマトリックス成分であるシス-ポリブタジエンゴム中に、1, 2-ポリブタジエン
と高分子物質とが物理的及び／又は化学的に吸着した状態で分散しているこ
とを特徴とするビニル・シス-ポリブタジエンゴム。

10

2.

- ビニル・シス-ポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシス-ポリブタジ
エンゴム中に、前記1, 2-ポリブタジエン、及び前記高分子物質が短い結晶繊維
15 状及び／又は粒子状で分散していることを特徴とする請求項1に記載のビニ
ル・シス-ポリブタジエンゴム。

3.

- 前記1, 2-ポリブタジエンが融点170℃以上の1, 2-ポリブタジエンであり、
前記高分子物質がポリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、
20 液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる
ことを特徴とする請求項1または2に記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴム。

4.

- 前記不飽和高分子物質を1,2-ポリブタジエンの結晶繊維とシス-ポリブタ
25 ジエンゴムの合計に対して0.01～50質量%の範囲で含まれていることを特徴
とする請求項1～3のいずれかに記載のビニル・シス-ポリブタジエンゴム。

5.

前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムの25℃におけるトルエン溶液粘度が10～150の範囲にあることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

6.

前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムの $[\eta]$ が1.0～5.0の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

7.

前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムの1,4-シス構造含有率が80質量%以上の範囲にあることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

8.

ビニル・シスーポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムのムーニー粘度が10～50の範囲にあることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

9.

高分子物質が沸騰n-ヘキサン不溶解分であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

10.

ビニル・シスーポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中に、前記1, 2ーポリブタジエンが短い結晶繊維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記1, 2ーポリブタジエンの短い結晶繊維が前記高分子物質の粒子の中に分散していることを特徴とする請求項1～9の

5 いずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

11.

前記1, 2ーポリブタジエンの短い結晶繊維が、前記高分子物質の粒子に含まれず、前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中にも分散し
10 ており、概マトリックス中に分散している短い結晶繊維の長軸長が0. 2～1. 0
00 μm の範囲であり、かつ、該高分子物質の粒子中に分散している前記1, 2
ーポリブタジエンの短い結晶繊維の長軸長が0. 01～0. 5 μm の範囲であることを特徴とする請求項11に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

15 12.

請求項1又は2に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴムを、天然ゴム、ポリ
イソプレンゴム、ステレンーブタジエン共重合体ゴム、又はこれらの少なくとも2
種のブレンドゴムから選ばれたゴム100重量部に対して、10～300重量部配
合したことを特徴とするブタジエンゴム組成物。

20

13.

請求項1～11に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム、及び／又は請求
項12に記載のブタジエンゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ用ブタ
ジエンゴム組成物。

25

14.

1, 3-ブタジエンを、炭化水素系溶媒中にて、シス-1, 4重合触媒を用いて
シス-1, 4重合させ、次いで、得られた重合反応混合物中に1, 2重合触媒を
共存させて、1, 3-ブタジエンを1, 2重合させて、融点が170℃以上の1, 2
5 ーポリブタジエンを生成せしめ、しかる後、得られた重合反応混合物より生成し
たビニル・シスーポリブタジエンゴムを分離回収して取得するビニル・シスーポ
リブタジエンゴムの製造方法において、繰り返し単位当たり少なくとも1個の不
飽和二重結合を有する高分子物質を、ビニル・シスーポリブタジエンゴムの製
造系内に添加する工程を含むことを特徴とするビニル・シスーポリブタジエンゴ
10 ムの製造方法。

15.

前記高分子物質が、ポリイソブレン、融点0℃～150℃の結晶性ポリブタジ
エン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種であ
15 ることを特徴とする請求項14に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴムの製
造方法。

16.

前記高分子物質の前記製造系内への添加量が、取得されるビニル・シスー
20 ポリブタジエンゴムに対して0.01～50質量%の範囲であることを特徴とする
請求項14又は15に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴムの製造方法。

17.

前記高分子物質を前記製造系内に添加する工程が、前記シス-1, 4重合を
25 行う工程から、1, 2重合終了後の得られた重合反応混合物より生成したビニ
ル・シスーポリブタジエンゴムを分離回収する工程までの間の任意の時点で、

重合反応混合物中に行われることを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴムの製造方法。

18.

- 5 前記炭化水素系溶媒が、溶解パラメーターが9.0以下の炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項14～17のいずれかに記載のビニル・シスーポリブタジエンゴムの製造方法。

19.

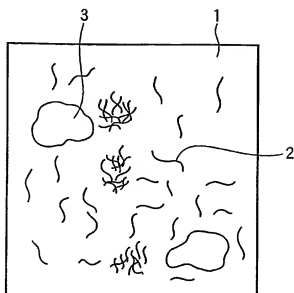
- 10 請求項14～18のいずれかに記載の製造方法で得られたビニル・シスーポリブタジエンゴムを、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、又はこれらの少なくとも2種のブレンドゴムから選ばれたゴム100質量部に対して、10～300質量部配合したことを特徴とするブタジエンゴム組成物。

15 20.

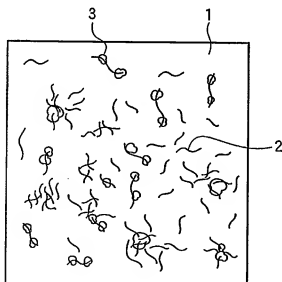
請求項14～18のいずれかに記載の製造方法で得られたビニル・シスーポリブタジエンゴム、及び／又は請求項12、13、19のいずれかに記載のブタジエンゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ用ブタジエンゴム組成物。

20

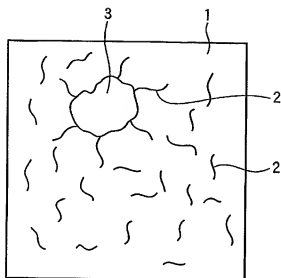
第1図



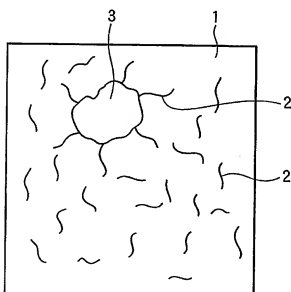
第2図



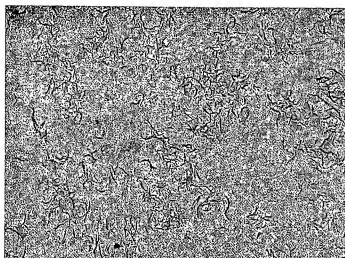
第3図



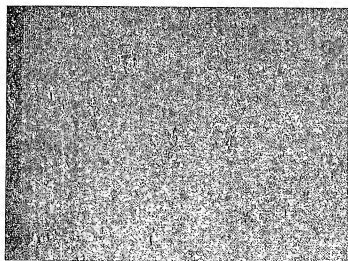
第4図



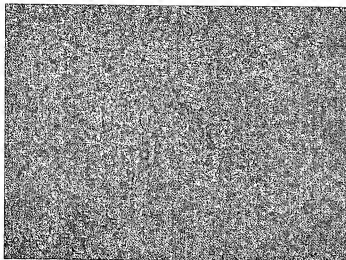
第5図



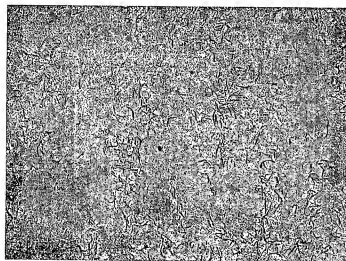
第6図



第7図



第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.¹ C08L9/00, C08K5/00, C08F2/44, C08F36/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.¹ C08L9/00, C08K5/00, C08F2/44, C08F36/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-194658 A (Ube Industries, Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; Par. Nos. [0001], [0017] to [0020] (Family: none)	1-9, 12, 13, 19, 20
X	JP 53-45347 A (Ube Industries, Ltd.), 24 April, 1978 (24.04.78), Claims; page 3, upper left column, lines 2 to 5; example 4 & DE 2744811 A1 & US 4196106 A & FR 2366927 A5 & GB 1550785 A	1, 2, 4-9, 12, 13, 19, 20
A	JP 8-311246 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 26 November, 1996 (26.11.96), Claims (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2005 (25.02.05)Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-338740 A (Ube Industries, Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L9/00, C08K5/00, C08F2/44, C08F36/06	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L9/00, C08K5/00, C08F2/44, C08F36/06	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年	
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)	
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 X JP 5-194658 A (宇部興産株式会社) 1993. 08. 03, 特許請求の範囲、【0001】、【0017】～【0020】段落 (ファミリーなし) X JP 53-45347 A (宇部興産株式会社) 1978. 04. 24, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第2行から第5行、実施例4 & DE 2744811 A1 & US 4196106 A & FR 2366927 A5 & GB 1550785 A
	関連する 請求の範囲の番号 1-9, 12, 13, 19, 20 1, 2, 4-9, 12, 13, 19, 20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 25. 02. 2005	国際調査報告の発送日 05. 4. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 純 4 J 3041 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリーを	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 8-311246 A (東洋ゴム工業株式会社) 199 6. 11. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2002-338740 A (宇部興産株式会社) 200 2. 11. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20